[НАРО]ДНЫЙ КОМИССАРИАТ МЕСТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РСФСР

Академик Е. И. ОРЛОВ

# Глазури, эмали, керамические краски и массы

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

МОСКВА — 1937 — ЛЕНИНГРАД

НАРОДНЫЙ КОМИССАРИАТ МЕСТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РСФСР



Академик Е. И. ОРЛОВ

# ГЛАЗУРИ, ЭМАЛИ, КЕРАМИЧЕСКИЕ КРАСКИ и МАССЫ

*ЧАСТЬ ПЕРВАЯ*

ТРЕТЬЕ ИЗДАНИЕ
ИСПРАВЛЕННОЕ и ДОПОЛНЕННОЕ



МОСКВА — 1937 — ЛЕНИНГРАД

# ОТ АВТОРА

Печатаемая книга в 1-м издании представляла собою курс лекций, прочитанных автором студентам-силикатчикам в Харьковском технологическом институте в 1924—25 учебном году. В основу курса при его составлении были положены работы Зегера, Гранье и Ле-Шателье. Кроме того автор пользовался в широком размере журнальной литературой, помещенной в Sprechsaal, Keram. Rundschau и Journ. Amer. Ceram. Society.

Все вопросы, затронутые в отношении глазурей в большей или меньшей степени, освещены в книге с опытной стороны; но многое здесь еще остается неразрешенным и составляет предмет дальнейшего научного исследования, особенно со стороны физико-химии.

## ПРЕДИСЛОВИЕ КО 2-МУ ИЗДАНИЮ

Во втором издании книга состоит из двух частей: первая часть представляет собою расширенное и дополненное ее первое издание; вторая часть содержит, главным образом, справочные данные, для пояснения первой части, необходимые для расчетов, требуемых в керамике.

Желающие пользоваться этой книгой должны быть знакомы с основами общей и неорганической химии, в особенности с отделами кремнекислоты и кремнекислых соединений. Если бы кто-либо вздумал искать в книге нужных ему рецептов для составления глазурных и эмалевых шихт, а также керамических красок в целях их применения в производстве, то он может легко ошибиться. Действительно, в книге помещено много рецептов шихт; но они должны рассматриваться лишь как отдельные случаи, на основе которых каждый исследователь развивает свои положения для взятого им ряда объектов исследования. Всякий опытный керамик, прежде чем принять какой-либо рецепт в производстве, пробует его в своей опытной установке на многих образцах черепка. Дело в том, что удачное применение глазури и эмали на керамическом черепке зависит не только от ее состава, но и от массы черепка, температуры обжигания и, наконец, от огня, который держат в печи для получения глазури и эмали надлежащего качества. Известно, что легче работать с товаром плотного черепка (каменный товар и фарфор), чем с товаром пористого черепка (фаянс).

Физико-химия глазурей представляет собою еще большое поле для работы, ибо всякая глазурь, как стекловидная пленка должна быть рассматриваема не сама по себе, но как приплавленная к черепку, которому при своем расплавлении она отдает кое-что от себя и сама берет нечто из массы черепка. Это лучше всего демонстрируется на *коэфициенте расширения* глазурей и эмалей, рассматриваемых, с одной стороны, как стекла, а с другой — как стекловидные пленки, сплавленные с черепком. В книге затронуты самые важные вопросы глазурной и эмалевой техники в их освещении со стороны химии и технологии процесса.

Керамическая печь, представляющая собою устройство для получения надлежащих температур, требуемых для обжига черепка с глазурью,— является как аппарат не вполне совершенной, так как температура огня в печи неодинакова в разных местах по высоте и ширине горна. Кроме того и обжиг в ней может быть окислительный, восстановительный и нейтральный. Все это отражается на глазурях и черепке. В тонкой керамике управление производственной печью представляет собою искусство, приобретаемое долгим опытом. Поэтому физико-химия здесь должна итти

рука об руку с практикой. Между тем многие исследователи это часто забывают. Нельзя рассматривать глазурь и эмаль как простое стекло, а как стекло-пленки, внутренне и глубоко связанные с черепком и металлом.

В конце книги приложен указатель тех мест, которые надо искать в книге для того, чтобы найти ответы на возникающие вопросы коэфициента расширения.

*Автор*

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ К 3-МУ ИЗДАНИЮ

Отзыв о книге автора „Глазури, эмали, керамические краски и массы" (2-е издание, 1931 г.) был дан проф. Б. С. Швецовым в № 3 журнала „Социалистическая реконструкция и наука" за 1932 г.

В третье издание книги автором внесены следующие изменения и добавления: 1) произведена перегруппировка некоторых статей об эмалях (с перенесением их из второй части в первую), 2) добавлены в кратком изложении заслуживающие внимания работы о глазурях и керамических массах, опубликованные в Союзе ССР с 1931 г. по 1936 г. и 3) материал о бессвинцовых глазурях расширен и выделен в особую главу (с добавлением статьи об ангобах).

Проработке материалов в отношении глазурей и керамических масс для изоляционного фарфора в последнее время уделял большое внимание Ленинградский институт ГИКИ; к оригинальным его трудам я и отсылаю читателя за необходимыми подробностями.

Что же касается эмалей на чугунных и железных изделиях, то необходимо указать на перевод книги Штуккерта „Производство эмалей" и книги инж. Локшина; из последних следует обратить внимание на книгу „Эмалированная аппаратура" (изд. НКМП РСФСР, 1936 г.).

Я не буду касаться других книг, опубликованных в промежуток 1931—1936 гг. и относящихся к общим вопросам силикатной и керамической технологии; читатель найдет их список в конце второй части этой книги.

*Автор*

# ОПРЕДЕЛЕНИЯ

## Глазури и эмали

**Глазури и эмали** представляют собою стекла, затвердевшие из расплавленного состояния на поверхности черепка, металла и стекол в виде тонкой пленки или тонкого слоя. Затвердение из расплавленного состояния вообще характеризует как глазури и эмали, так и стекла. Общие понятия о глазурях и эмалях и их отличия от стекол приведены в главе I.

**Стеклами** вообще или стекловидными веществами называются аморфные, сплошные (непористые), малогибкие, прозрачные или просвечивающие вещества, полученные из расплавленного состояния. Получение из расплавленного состояния существенно для понятия о стекле.

Кроме всем известного стекла, употребляемого в общежитии, говорят о вулканическом стекле (обсидиане), о борном стекле (сплавленной буре), о стекловидных фосфорной и мышьяковистой кислотах и проч.; многие шлаки, полученные в металлургических операциях, представляют собою также стекла. Но в технике и в общежитии под названием стекла понимают обыкновенно искусственные силикаты, обладающие вышеописанными физическими признаками.

Если оставить в стороне растворимое стекло, то можно сказать, что стекла в тесном смысле этого слова (стекла без каких-либо дальнейших определений) представляют аморфную, сплошную, сплавленную смесь или соединение двух или более кремнекислых солей, нерастворимые в воде и слабых кислотах. Таким образом кремнезем есть постоянная составная часть стекла, чаще всего превышающая половину веса вещества. Присутствие по крайней мере двух оснований необходимо для химического постоянства стекла; одно из оснований есть щелочь (кали или натр); другим основанием чаще всего является известь, реже — окись свинца и т. д.

Менделеев определяет стекло как сплав силикатов.[1] Вант-Гофф называет его твердым раствором. Вообще же стекло есть аморфный застывший раствор силикатов. Так же характеризует стекло и Ле-Шателье.[2]

---

ГЛАВА I

# ВВЕДЕНИЕ

## Сырые материалы, используемые для приготовления глазурей и эмалей

Для введения кремнезема ($SiO_2$): кремнезем в чистой форме (кварцевый песок, кристаллический кварц, инфузорная земля, кремень) и бога-

[1] Д. И. Менделеев. Основы химии, 9-е изд. 1928 г., стр. 341.
[2] Н. Н. Любавин. Техническая химия, т. 2, стр. 520, издание 1899 г.

тые кремнеземом природные минералы (полевой шпат, пегматит, каолин, богатые песком глины и т. д.).

Для введения борного ангидрида ($B_2O_3$): бура (борнокислый натрий), борацит (борнокислая магнезия), борокальцит (борнокислый натрий — известь), борная кислота.

Для введения калия ($K_2O$): поташ (нечистый углекислый калий), калиевая селитра (азотнокислый калий), полевой шпат (кремнекислое глинозем-кали).

Для введения натрия ($Na_2O$): бура, сода (углекислый натрий), сульфат (сернокислый натрий), поваренная соль (хлористый натрий), криолит (фтористые натрий — алюминий), а также полевой шпат.

Для введения извести CaO: мрамор, известняк, мел (различной степени чистоты), гипс (сернокислый кальций).

Для введения магнезии (MgO): тальк (кремнекислый магний), магнезит (углекислый магний), доломит (смесь углекислых кальция и магния).

Для введения барита (BaO): тяжелый шпат (природный серно-кислый барий), витерит (углекислый барий).

Для введения окиси свинца (PbO): свинцовый глет (окись свинца), свинцовый блеск, сурик, перекись свинца, кальцина (содержащая окиси свинца и олова).

Для введения глинозема ($Al_2O_3$): полевой шпат, глины и другие глиноземистые материалы и, наконец, криолит.

Кроме вышеупомянутых материалов, в эмалевом производстве применяются еще: плавиковый шпат ($CaF_2$), кремнефтористоводородный натрий ($Na_2SiF_6$), окись и пятиокись сурьмы ($Sb_2O_3$ и $Sb_2O_5$), лейконин (метасурьмянокислый натрий ($NaSbO_3$), окись олова ($SnO_2$), боролит, лепидолит, пирофиллит, окись никеля, окись кобальта и другие, окрашивающие окислы металлов.

Для расчетов см. таблицу молекулярных весов (2-я часть книги).

## Употребление зегеровских конусов (пироскопов)

Для определения степени обжига изделий отдельные отрасли керамической промышленности пользуются следующими номерами зегеровских конусов — пироскопов (зегеровский конус обозначается SK): [1]

**Надглазурные краски и люстры по фарфору и твердому фаянсу**

**(Температуры даны в градусах Цельсия)**

| SK | t | SK | t |
|---|---|---|---|
| NN° 0,22 | 600° | NN° 0,15a | 790° |
| 0,21 | 650° | 0,14a | 815° |
| 0,20 | 670° | 0,13a | 835° |
| 0,19 | 690° | 0,12a | 855° |
| 0,18 | 710° | 0,11a | 880° |
| 0,17 | 730° | 0,10a | 900° |
| 0,16 | 750° | | |

**Кирпичи из глин, богатых известью и окисью железа,—печные кафели и т. п.**

| SK | t | SK | t |
|---|---|---|---|
| NN° 0,10a | 900° | NN° 0,5a | 1000° |
| 0,9a | 920° | 0,4a | 1020° |
| 0,8a | 940° | 0,3a | 1040° |
| 0,7a | 960° | 0,2a | 1060° |
| 0,6a | 980° | 0,1a | 1080° |

[1] О чувствительности зегеровского феномена см. 2-ю часть книги, статью Leonhardt и Zschimmer: „О жесткости плавления глазурей". В конце книги приложен стандарт на пироскопы, принятый по ОСТ/ВКС 7665.

**Кирпичи из глин, бедных известью и окисью железа,—клинкер, плитки и т. п.**

| SK | t | SK | t |
|---|---|---|---|
| NN° 1a | 1100° | NN° 6a | 1200° |
| 2a | 1120° | 7 | 1230° |
| 3a | 1140° | 8 | 1250° |
| 4a | 1160° | 9 | 1280° |
| 5a | 1180° | 10 | 1300° |

**Каменный товар с солевой и глинистой глазурью**

| SK | t | SK | t |
|---|---|---|---|
| NN° 3a | 1140° | NN° 8 | 1250° |
| 4a | 1160° | 9 | 1280° |
| 5a | 1180° | 10 | 1300° |
| 6a | 1200° | 11 | 1320° |
| 7 | 1230° | 12 | 1350° |

**Каменный товар (первый обжиг)**

| SK | t | SK | t |
|---|---|---|---|
| NN° 3a | 1140° | NN° 7 | 1230° |
| 4a | 1160° | 8 | 1250° |
| 5a | 1180° | 9 | 1280° |
| 6a | 1200° | 10 | 1300° |

**Каменный товар (глазурный обжиг)**

от 0,10a (900°) до 6a (1200°)

**Шамотный товар, фарфор и цементы**

| SK | t | SK | t |
|---|---|---|---|
| NN° 10 | 1300° | NN° 16 | 1460° |
| 11 | 1320° | 17 | 1480° |
| 12 | 1350° | 18 | 1500° |
| 13 | 1380° | 19 | 1520° |
| 14 | 1410° | 20 | 1530° |
| 15 | 1435° | | |

**Динасовый кирпич и сплавы тугоплавких стекол (шлаков)**

| SK | t |
|---|---|
| 18 | 1500° |
| 19 | 1520° |
| 20 | 1530° |

Состав зегеровских конусов (пироскопов) приведен во 2-й части книги и приложениях.

## О коэфициентах расширения глазурей

Глазури имеют много общего со стеклами. Прежде всего нам очень важно знать коэфициенты расширения глазурей и эмалей. Для определения их можно пользоваться следующими коэфициентами кубического расширения ($3\alpha$) составных частей стекол, глазурей и эмалей, найденных опытным путем (Шотт, Винкельман, Майер и Гавас) в пределах температур от 0 до 100° Ц:

| | $(3\alpha)$ | | $(3\alpha)$ | | $(3\alpha)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $Na_2O$ | $10.10^{-7}$ | $ZnO$ | $1{,}8.10^{-7}$ | $TiO_2$ | $4{,}1.10^{-7}$ |
| $K_2O$ | 8,5 " | $SiO_2$ | 0,8 " | $NiO$ | 4,0 " |
| $CaO$ | 5,0 " | $B_2O_3$ | 0,1 " | $FeO$ | 4,0 " |
| $Al_2O_3$ | 5,0 " | $MgO$ | 0,1 " | $Sb_2O_5$ | 3,6 " |
| $BaO$ | 3,0 " | Криолит | 7,4 " | $CaF_2$ | 2,5 " |
| $PbO$ | 4,2 (3,0) " | $NaF$ | 7,4 " | $MnO$ | 2,2 " |
| $As_2O_5$ | 2,0 " | $Cr_2O_3$ | 5,1 " | $CuO$ | 2,2 " |
| $L_2O$ | 2,0 " | $AlF_3$ | 4,4 " | $ZrO_2$ | 2,1 " |
| $P_2O_5$ | 2,0 " | $CoO$ | 4,4 " | $SnO_2$ | 2,0 " |

Перечисленные основные и кислотные окислы большею частью встречаются в стеклах, глазурях и эмалях.

Как пользоваться этими коэфициентами? Следующий пример может служить для руководства:

Стекло, добытое из:

| | |
|---|---|
| 55,45 *г* буры | 9,93 *г* глинозема ($Al_2O_3$) |
| 15,17 *г* соды | 51,25 *г* кварца, |

имеет состав (в %):

| | |
|---|---|
| $SiO_2$ | 51,60 |
| $Al_2O_3$ | 11,17 |
| $Na_2O$ | 18,14 |
| $B_2O_3$ | 19,09 |
| | S = 100,00 |

Вычислим коэфициенты расширения этого стекла. Для этого процентный состав каждой составной части умножим на соответственный коэфициент:

| | |
|---|---|
| для $SiO_2$ | $51{,}60 \cdot 0{,}8 \cdot 10^{-7}$ |
| $Al_2O_3$ | $11{,}17 \cdot 5{,}0$ „ |
| $Na_2O$ | $18{,}14 \cdot 10{,}0$ „ |
| $B_2O_3$ | $19{,}09 \cdot 0{,}1$ „ |
| | $S = 280{,}5 \cdot 10^{-7}$ |

Итак $(3\alpha) = 280{,}5 \cdot 10^{-7}$ представляет собою коэфициент расширения, найденный по коэфициентам расширения составных частей. Опытным же путем найдено: $(3\alpha) = 281{,}2 \cdot 10^{-7}$. Разница составляет около 0,2%.

Опыт показывает, что разница между вычисленным коэфициентом расширения и найденным путем измерения колеблется для обыкновенных стекол не больше 2% в ту или другую сторону (т. е. $\pm 2\%$). Только в случае введения в стекло, глазурь или эмаль веществ, содержащих фтор (напр., $CaF_2$, $AlF_3$, NaF или криолита), — разница может доходить до $\pm 4\%$.

Итак, зная химический состав глазури и эмали в процентном отношении, мы можем вычислить кубический коэфициент расширения их $(3\alpha)$, умножая проценты на соответствующие коэфициенты.

## Об изменении коэфициентов расширения стекол, глазурей и эмалей с повышением температуры

Найденные Винкельманом и Шоттом куб. коэфициенты расширения имеют значение только в пределах температуры от 15 до 100° Ц. Но известно, что коэфициенты расширения изменяются в зависимости от температуры, причем это изменение протекает линейно только до температуры критической зоны стекла или глазури. С помощью аппарата Шенборна (Schönborn) можно определить эмпирические коэфициенты расширения, а также температуру размягчения, и установить начало критической зоны для всякого стекла, глазури и эмали. Эти эмпирические коэфициенты имеют значение только до начала критической зоны. Всестороннее освещение вопроса об отношении коэфициентов расширения стекол и глазурей к температурам дано в работе М. А. Безбородова: „Über das Zusammenschmelzen des Emails mit Glas" (Sprechsaal, 1930, №№ 5—6).

Нижепомещенное изображение дает представление об изменении коэфициентов расширения в зависимости от температуры, а также о критической точке для двух эмалей Безбородова С и В и стекла А. Вычисленный коэфициент куб. расширения: для эмали С — $280 \cdot 10^{-7}$, для эмали В — $269 \cdot 10^{-7}$ и для стекла А — куб. коэфициент расширения $271 \cdot 10^{-7}$. На диаграмме 1 видно, до каких пунктов идет линейное расширение глазурей (эмалей) и стекла, изменение прямолинейности и критические точки С, А, В.

Знакомство с этим нам пригодится в дальнейшем; но надо помнить, что коэфициенты расширения имеют только ориентировочное значение для подбора глазурей, соответствующих черепку, на который наносится глазурь, и эмалей для металлов (например, железа, стали, чугуна); ими можно пользоваться при совокупности других наблюдений над глазурями и эмалями (т. е. при наличии других их свойств, удовлетворяющих условиям техники). Большое значение имеет эластичность и упругость глазурных или эмалевых тонких пленок. Стекло, обнаруживающее малый предел упругости в пластинках, трубках и палочках употребляемой обычно толщины, — обнаруживает большую гибкость или, точнее, очень большой предел упругости, когда оно получается в виде тонких нитей и пленок. На этом свойстве основано искусство вытягивать на лампе стеклянную палочку в тонкие шелковистые нити и плести из них ткани. Но то же самое можно сказать и о глазурных и эмалевых пленках, которые на глазурованных или эмалированных вещах образуют гладкий, поверхностный слой. Вот поэтому-то мы и полагаем, что кубические коэфициенты расширения стекол, глазурей и эмалей имеют для нас только ориентировочное значение. Дело в том, что свойство эластичности (упругости) тонких пленок глазури и эмали дает возможность выходить в коэфициенте кубического расширения за известные пределы, причем глазурь или эмаль держатся на черепке или металле прочно, не давая трещин или не отскакивая.

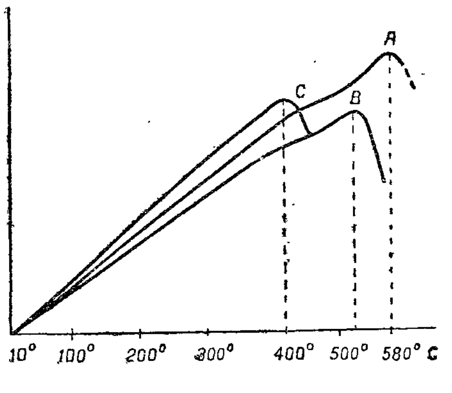


Диаграмма 1.

Кроме того глазурь на черепке нельзя рассматривать как стекло, взятое как таковое, ибо глазурь при плавлении на черепке отдает ему от себя и берет от него кое-что, так что между глазурной пленкой и черепком образуется некоторый весьма тонкий промежуточный слой несколько иного состава, чем верхний слой глазури.

О проверке коэфициентов расширения стекол см. Ле-Шателье, „Кремнезем и силикаты“, стр. 217—224.

В „Journ. Amer. Cer. Society“ (1930, 3, стр. 182) напечатана статья F. P. Hall о влиянии химического состава на физические свойства глазурей, а именно: пробу на разрыв, модуль упругости и коэфициент линейного расширения. Оказывается, что перечисленные физические свойства зависят не просто от состава; все глазури приходится подразделять на группы и серии по химическому составу и физические константы зависят от группы (серии), для которой они определяются. Средние коэфициенты линейного расширения по Hall'у несколько отличаются от приведенных в нашей книге. Таким образом к правилу аддитивности для расчета куб. коэфициентов расширения глазурей, эмалей и стекол надо относиться критически. В конце статьи Hall'а приложена обширная литература по затронутым вопросам.

К этому мы вернемся далее.

## Общие понятия о глазурях и эмалях

Первым исследователем состава глазурей, поставившим изучение их на рациональный путь, был известный германский ученый Зегер.

В своих исследованиях он установил метод, давший возможность наметить некоторые пределы, между которыми можно изменять состав-

ные части глазурей так, чтобы такая глазурь по своим качествам соответствовала плавкости, прозрачности, блеску, требуемым от глазури, и чтобы она приплавлялась к черепку, не давая трещин и не отставая от него. Он установил типы глазурей для разного сорта глиняных изделий. Исследователи, работавшие после него, расширили изучение этого вопроса и внесли много поправок, тем более, что Зегер в своих исследованиях не руководствовался результатами изучения физических свойств глазурей, добытыми при дальнейших исследованиях. В своем изучении Зегер шел ощупью, делая ряд опытов. Он наметил только границы или рамки для производства глазурей. До сего времени в этой области еще многое остается необъяснимым и требует дальнейшего изучения. Знание коэфициентов расширения составных частей стекол и глазурей, отнесенных к процентному составу, в некоторой степени облегчает путь исследования и применения их в технике.

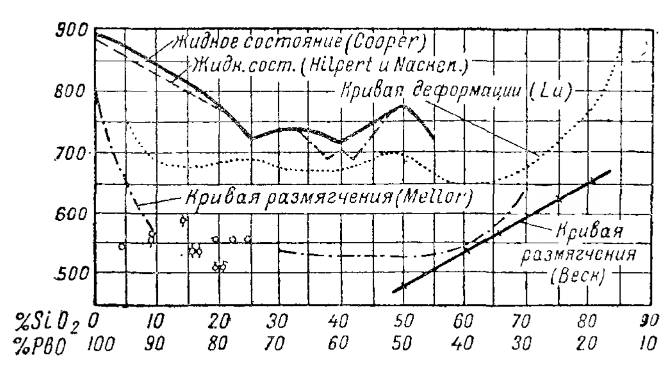



Диаграмма 2.

Теперь очередь за определением коэфициентов упругости или эластичности глазурных пленок, нанесенных на черепок. Это новая область исследования, мало до сего времени изученная.

Переходим теперь к вопросу о составе глазурей. Прежде всего остановимся на общих понятиях.

Глазури делятся на:

1. Свинцовые, которые состоят из одного свинцового силиката или частично, напр.: $PbO.SiO_2$; $0{,}8PbO.0{,}2Na_2O.2SiO_2$. Такие глазури применяются для простого керамического товара (горшков, сосудов, кафелей и т. д.).

2. Щелочные глазури, которые состоят из окиси щелочных металлов и чистой кремнекислоты. К ним принадлежат глазури для каменного товара (химической посуды), а также солевые глазури. Кроме указанных составных частей, они содержат еще глинозем. Глазури французского твердого фарфора также содержат щелочи и глинозем.

3. Щелочно-известковые глазури, которые по своему химическому составу подобны стеклу. Это двухосновные, более или менее глиноземистые силикаты, напр.: $0{,}2K_2O$. $0{,}8CaO$. $0{,}1Al_2O_3$. $2{,}7SiO_2$ и т. д.

4. Глазури, содержащие борную кислоту. Эти глазури представляют собою не только бораты, но силико-бораты. Основаниями являются щелочи и щелочные земли $K_2O$, $Na_2O$, $CaO$, $BaO$ и $PbO$. Глазури твердого фаянса принадлежат к этой группе. Свойства этих различных глазурей зависят от состава и соотношения отдельных составных частей в каждой.

Какие требования мы предъявляем к глазури? Прежде всего от глазури требуется прозрачность. Последняя может быть бесцветной (особенно для товара с совершенно белым черепком, если мы желаем, чтобы цвет не изменялся). Прозрачность может быть окрашенной, цветной. Глазурь может быть твердой или мягкой. В первом случае стальной подпилок не берет глазури, не чертит черты; во втором случае он чертит на ней черту.

К мягким глазурям относятся свинцовые глазури.

Затем от глазури требуется плавкость, соответствующая черепку, на который ложится глазурь во время глазурного обжига. Нельзя употреблять глазурь такой плавкости, чтобы одновременно с расплавлением глазури начал деформироваться и самый черепок.

Наконец необходимо, чтобы глазурь не давала трещин и не отставала от черепка.

Кроме того от всякой глазури требуется нерастворимость ее в воде и слабых кислотах (напр., в слабой уксусной и др.).

Переходим теперь к составу глазурей, соответственно предъявленным к ним требованиям о прозрачности и плавкости. Свойства эти всецело зависят от химического состава глазури и соответствия между отдельными частями.

Свинцовые глазури легкоплавки, особенно, если они богаты окисью свинца. Приводим диаграммы плавкости и размягчения свинцовых глазурей (см. диаграмму 2).

Таблица 1

Температуры в градусах Ц и размягчения свинцовых глазурей с примесью к ним различных веществ

| | 5% $Na_2B_4O_7$ | 5% $B_2O_3$ | 2½ % CaO | 2½ % $Al_2O_3$ | 5% $Al_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Моносиликат PbO. $SiO_2$ . . 595° | 450 | 460 | 460 | 535 | 600 |
| Дисиликат PbO. $2SiO_2$ . . 660° | 510 | 540 | 540 | 590 | 660 |
| Трисиликат PbO. $3Si_2O$ . . 700° | 650 | 600 | 600 | 635 | 700 |
| Тетрасиликат PbO. $4SiO_2$ . . — | 650 | — | — | — | — |

Диаграмма 3 в треугольнике показывает температуру деформации глазурей из окиси свинца, окиси алюминия и кремнезема.

Из таблицы 1 видно, что в зависимости от примеси кремнекислоты свинцовые силикаты размягчаются при температурах — 595° (темнокрасное каление) — 700° (светло-красное каление). Прибавление буры и борной кислоты понижает температуру размягчения; окись же алюминия во всех свинцовых силикатах понижает точку размягчения их только при 2½ % прибавки.[1]

Исключительно щелочные глазури не употребляются в керамике, потому что щелочные стекла отличаются растворимостью в воде и, кроме того, способны расстекловываться (т. е. терять прозрачность). Из этих стекол натриевые более легкоплавки, калиевые же стекла плавятся при более высокой температуре.

Один кальциевый силикат не стеклуется (т. е. не дает стекла); в смеси же с другими силикатами, со щелочными силикатами, так же стеклуется как и они. Однако исключительно щелочно-известковые глазури имеют склонность к расстекловыванию (т. е. к помутнению).

---

[1] К стр. 14 (диаграмма 3).

Например: для точки *a* на диаграмме 3 состав глазури определяется: $SiO_2$—60%, PbO—27%, $Al_2O_3$ — 13% (SK 0,18 или 710°); для точки *b*: $SiO_2$ — 20%, PbO—60% и $Al_2O_3$—20% (SK 0,19 или 690°).

Подобные наблюдения относятся и к баритовым силикатам; последние в присутствии буры и борной кислоты как добавки — легче плавятся, чем кальциевые силикаты с той же добавкой.

Глинозем ($Al_2O_3$) не дает плавких силикатов. Силикаты состава $Al_2O_3 . 2SiO_2$ и $Al_2O_3 . 3SiO_2$, а также промежуточные между ними — являются неплавкими при температурах керамических печей. Смешанные с основными веществами — силикатами или боратами — они образуют большое число более или менее плавких силикатов; плавкость их убывает с возрастанием содержания окиси алюминия (см. вышеприведенную таблицу 1 и диаграмму 3).

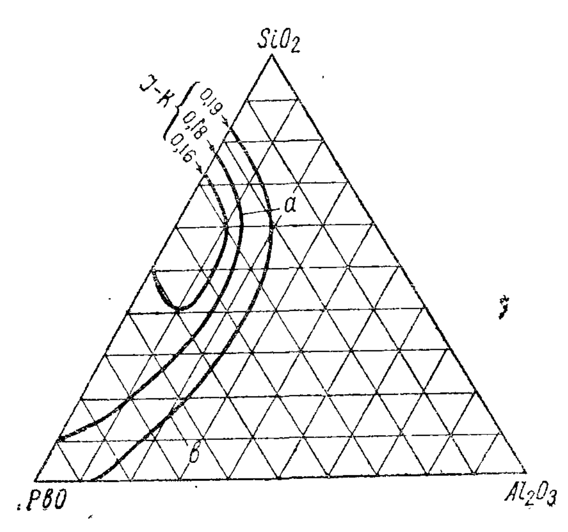



Диаграмма 3.

Бораты более легкоплавки, чем силикаты соответствующих металлов, и без силикатов не применяются.

Глазури отличаются большими колебаниями в своем химическом составе. Они представляют такого сорта стекла, в которых отношение кислотного ангидрида ($SiO_2$, $B_2O_3$) к основанию ($Na_2O$, $K_2O$, $PbO$, $CaO$, $BaO$ и т. д.) не всегда имеет то же значение, как в обычных сортах стекол, где отношение $SiO_2$ к $RO$ $\left(\frac{SiO_2}{RO}\right)$ колеблется от 2,5 до 3; например, известково-натриевое стекло изображается формулой: $Na_2O3SiO_2 . CaO3SiO_2$ или $Na_2OCaO . 6SiO_2$ $\left(\frac{6SiO_2}{2RO} = 3\right)$. Для представления их состава удобно применять формулы. Обычно их пишут в молекулах, рассчитывая их на 1 молекулу ($RO$ или $R_2O$), причем полуторные окислы ($Al_2O_3$, $Fe_2O_3$ и т. д.) пишутся особо и не включаются в единицу молекулы оснований ($RO$ или $R_2O$).

Наиболее легкоплавкими глазурями являются свинцовые силикаты (см. диаграмму 2 и табл. 1); когда поднимается (возрастает) кислотное ($SiO_2$) содержание, тогда повышается и температура их плавления. Прибавляя глинозем, известь и $K_2O$, можно получить более твердые глазури. Здесь указаны оба предела этого рода глазурей:

$$\text{от } PbO . 1{,}5SiO_2 \text{ до } \left\{ \begin{array}{l} 0{,}7PbO \\ 0{,}2CaO \\ 0{,}1K_2O \end{array} \right\} 0{,}3Al_2O_3 . 3SiO_2$$

Представление о плавкости глазурей типа $0{,}2RO . 0{,}8PbO . 0{,}2Al_2O_3 . 2Si_2O$ дает работа проф. Зельха. Последний определял плавкость их конусами Зегера.

Таблица 2

Глазурь типа: $0{,}2RO . 0{,}8PbO . 0{,}2Al_2O_3 . 2SiO_2$.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| В глазури | $0{,}2RO = 0.2PbO$ | $0{,}2Na_2O$ | $0{,}2K_2O$ | $0{,}2CuO$ | $0{,}2MnO$ | $0{,}2CoO$ | $0{,}2CdO$ | $0{,}2ZnO$ |
| SK | 07a | 07a | 05a—04a | 04a | 04a | 04a | 03a | 02a |
| | $0.2BaO$ | $0{,}2CaO$ | $0.2MgO$ | $0{,}2NiO$ | | | | |
| SK | 01a | 01a | 01a | 2a | | | | |

Можно приготовить глазури разной плавкости из щелочей и щелочных земель; напр.:

от состава $\left.\begin{matrix}0{,}6K_2O\\0{,}4CaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}1Al_2O_3\left\{\begin{matrix}2{,}7SiO_2\\0{,}5B_2O_3\end{matrix}\right\}$ I

до $\left.\begin{matrix}0{,}2K_2O\\0{,}8CaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}7Al_2O_3\left\{\begin{matrix}5{,}4SiO_2\\1{,}0B_2O_3\end{matrix}\right\}$ II

Глазурь (I) приготовляется из смеси:

121,17 в. ч. калиевой селитры
40,04 „ „ мрамора
150,8 „ „ молотого кварцевого песка
61,9 „ „ борного ангидрида + 25,9 в. ч. каолина

При температуре плавления сплава — 30 в. ч. серебра и 20 в. ч. золота — она плавится в прозрачный и гладкий глазурный слой, который действует менее разрушающе на лежащие под ним краски, чем это делает большинство глазурей, не содержащих свинца. Глазурь эта оказалась стойкой на очень богатом кварцем и твердо обожженном черепке (35 глинист. вещества, 5 в. ч. полевого шпата и 60 в. ч. кварца, обжигаемого с глазурью при конусе 9—10). В случае черепка, более богатого глинистым веществом или слабо обожженного, глазурь тотчас же или спустя несколько дней давала трещины (подробности см. Seger's Gesammelte Schriften, стр. 357—358).

Состав плавких баритовых глазурей колеблется между:

$\left.\begin{matrix}0{,}5K_2O\\0{,}25CaO\\0{,}25BaO\end{matrix}\right\}\ \begin{matrix}2{,}4SiO_2\\0{,}6B_2O_3\end{matrix}$ и $\left.\begin{matrix}0{,}5K_2O\\0{,}25CaO\\0{,}25BaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}1Al_2O_3\left\{\begin{matrix}3{,}4SiO_2\\0{,}6B_2O_3\end{matrix}\right.$

Эти глазури имеют точки плавления, лежащие между температурами плавления серебра и золота.

Зегер, изучавший глазури, не содержащие свинец, исследовал, следующие из них:

1. $\left.\begin{matrix}0{,}6K_2O\\0{,}4CaO\end{matrix}\right\}\ 2{,}5SiO_2 \cdot 0{,}5B_2O_3$

1a. $\left.\begin{matrix}0{,}6Na_2O\\0{,}4CaO\end{matrix}\right\}\ 2{,}5SiO_2 \cdot 0{,}5B_2O_3$

Можно получить также промежуточную глазурь Ib, которая одновременно содержит $K_2O$ и $Na_2O$, именно — $0{,}3K_2O$ и $0{,}3Na_2O$. Эти глазури могут быть приготовлены из следующих смесей, подвергнутых тщательному перемешиванию и фриттованию (плавлению):

| | I | Ia | Ib |
|---|---|---|---|
| Калиевой селитры | 121,17 | — | 60,58 |
| Мрамора | 40,04 | 40,04 | 40,04 |
| Кварц. песка | 150,80 | 150,17 | 150,8 |
| Борной кислоты | 61,9 | 61,9 | — |
| Буры | — | — | 95,4 |
| Безводной соды | — | 63,6 | 5,3 |

Такие глазури относятся очень хорошо к массам черепка, богатым кремнекислотою, так как дают на них очень чистое стекло; точку плавления можно изменять путем изменения отношения между $K_2O$ и $Na_2O$; таким образом получают ряд, который начинает плавиться при температуре, несколько превышающей температуру плавления золота.

Можно приготовить другие глазури с одинаковым содержанием кислот $SiO_2$ и $B_2O_3$), изменяя отношение извести к щелочам:

$$\text{II} \quad \left.\begin{matrix} 0{,}5K_2O(Na_2O) \\ 0{,}5CaO \end{matrix}\right\} 2{,}5SiO_2 \cdot 0{,}5B_2O_3$$

$$\text{III} \quad \left.\begin{matrix} 0{,}4K_2O(Na_2O) \\ 0{,}6CaO \end{matrix}\right\} 2{,}5SiO_2, 0{,}5B_2O_3$$

$$\text{IV} \quad \left.\begin{matrix} 0{,}3K_2O(Na_2O) \\ 0{,}7CaO \end{matrix}\right\} 2{,}5SiO_2 \cdot 0{,}5B_2O_3$$

$$\text{V} \quad \left.\begin{matrix} 0{,}2K_2O(Na_2O) \\ 0{,}8CaO \end{matrix}\right\} 2{,}5SiO_2 \cdot 0{,}5B_2O_3$$

Глазурь III:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}2K_2O \\ 0{,}2Na_2O \\ 0{,}6CaO \end{matrix}\right\} 2{,}5SiO_2 \cdot 0{,}5B_2O_3$$

дает прозрачное стекло, переходящее легко в молочнобелую эмаль (особенно по краям тигля, в котором она была расплавлена).

Глазурь IV:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}3K_2O \\ 0{,}7CaO \end{matrix}\right\} 2{,}5SiO_2 \cdot 0{,}5B_2O_3$$

дает молочную массу и как глазурь неприменима.

Вводя в эти глазури глинозем ($Al_2O_3$), можно вызывать различные явления. Так 0,1 мол. каолина, введенная в глазурь I, дает глазурь состава

$$\left.\begin{matrix} 0{,}6K_2O\ (Na_2O) \\ 0{,}4CaO \end{matrix}\right\} 0{,}1Al_2O_3 \cdot 2{,}7SiO_2 \cdot 0{,}5B_2O_3$$

Последняя тверже, чем вышеупомянутые глазури (I, Ia и Ib). Можно в ней довести содержание $Al_2O_3$ до 0,3 мол.; выше этого предела глазурь становится опаковой.

Для того чтобы получить менее плавкие глазури, надо увеличивать кислотное содержание, с одновременным введением все большего и большего количества глинозема. Так, например, при составе:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}6K_2O\ (Na_2O) \\ 0{,}4CaO \end{matrix}\right\} 0{,}6Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot B_2O_3$$

получается почти прозрачная глазурь, если охлаждение протекает не слишком медленно.

Глазурь состава:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}3K_2O \\ 0{,}3Na_2O \\ 0{,}4CaO \end{matrix}\right\} 0{,}8Al_2O_3 \cdot 5{,}4SiO_2 \cdot B_2O_3$$

обнаруживает очень хорошее отношение к черепку (т. е. получается глазурь, отвечающая всем требованиям, к ней предъявляемым). Она получается путем сплавления смеси:

| | | |
|---|---|---|
| Калиевой селитры | 30,03 | в. ч. |
| Буры | 114,54 | „ „ |
| Борной кислоты | 49,52 | „ „ |
| Мрамора | 40,04 | „ „ |
| Цетлицкого каолина | 207, 2 | „ „ |
| Кварц. песка | 228 | „ „ |

Глазури группы II могут быть также приготовлены (с содержанием глинозема) путем прибавления 0,1, 0,2 мол. и т. д. каолина. За исключением

глазури с 0,1 $Al_2O_3$, прибавление каолина всегда влечет за собой различные затруднения; так, напр., глазурь:

$$\left.\begin{matrix}0{,}5K_2O\\0{,}5CaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}2Al_2O_3\cdot 2{,}9SiO_2\cdot 0{,}5B_2O_3$$

показывает склонность к опалесцированию при увеличении $Al_2O_3$ до 0,3 мол.; если после сплавления глазурь медленно охлаждать, — она становится совершенно непрозрачной.

Изменением глазурного типа получают глиноземисто-борнокислые глазури, которые плавятся между 8 и 10 конусами Зегера (т. е. при температурах 1250°—1350°), как например:

$$\left.\begin{matrix}0{,}3K_2O\\0{,}2Na_2O\\0{,}5CaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}5Al_2O_3\cdot 5SiO_2\cdot B_2O_3;\qquad \left.\begin{matrix}0{,}3K_2O\\0{,}3Na_2O\\0{,}5CaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}6Al_2O_3\cdot 5SiO_2\cdot B_2O_3$$

$$\text{и}\ \left.\begin{matrix}0{,}3K_2O\\0{,}2Na_2O\\0{,}5CaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}7Al_2O_3\cdot 5{,}4SiO_2\cdot B_2O_3.$$

Все эти три глазури прозрачны.

Примешивая глинозем к глазурям III, IV, V, получим непрозрачные глазури. Если же мы, как указывали, с увеличением содержания глинозема будем поднимать и содержание $SiO_2$ ($B_2O_3$), то можем получить прозрачные глазури; например:

$$\left.\begin{matrix}0{,}2K_2O\\0{,}2Na_2O\\0{,}6CaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}6Al_2O_3\cdot 5{,}2SiO_2\cdot B_2O_3$$

$$\left.\begin{matrix}0{,}3K_2O\\0{,}7CaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}5Al_2O_3\cdot 4{,}0SiO_2\cdot B_2O_3$$

$$\left.\begin{matrix}0{,}3K_2O\\0{,}7CaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}6Al_2O_3\cdot 6{,}0SiO_2\cdot B_2O_3$$

Для того, чтобы изучить действие борного ангидрида ($B_2O_3$), возьмем три глазури:

$$\left.\begin{matrix}0{,}3K_2O\\0{,}7CaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}5Al_2O_3\cdot 4SiO_2\cdot 0{,}5B_2O_3$$

$$\left.\begin{matrix}0{,}3K_2O\\0{,}7CaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}5Al_2O_3\cdot 4SiO_2\cdot B_2O_3$$

$$\left.\begin{matrix}0{,}3K_2O\\0{,}7CaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}5Al_2O_3\cdot 4SiO_2\cdot 2B_2O_3$$

и сравним их между собою в отношении прозрачности.

Первая глазурь при сплавлении осталась прозрачной, вторая опалесцирует, между тем как третья стала вполне молочной. Обжиг на черепке происходил при конусе 9.

Эти опыты приводят нас к заключению о том, что применение щелочно-известковых глазурей возможно только в узких пределах. Отношение щелочей к извести колеблется между $0{,}6K_2O$ (или $0{,}6Na_2O$) и $0{,}4CaO$ и $0{,}2K_2O$ ($0{,}2Na_2O$) и $0{,}8CaO$. Кроме того применение этих глазурей требует соблюдения определенных температурных условий обжига. [1]

[1] О бессвинцовых глазурях см. главу VII этой книги, работу В. В. Сагалатова: „К вопросу о замене свинцовых глазурей бессвинцовыми“ (Киев. 1930. Издание Киевской филии Украинск. научно-исследов. и-та силикатной промышленности), статью В. П. Зубчанинова: „Бессвинцовые и безборные глазури и возможности их применения в настоящее время“, и брошюру: „Вопросы сырья, масс, глазурей“ (труды Научно-технической конференции фарфоро-фаянсовой промышленности, изд. 1935 г.).

Щелочные глазури следует предпочитать известковым при массах черепка, богатых кремнеземом; наоборот, известковистые глазури предпочтительнее на массах черепка, содержащих много глинозема; в этом случае лучше употреблять глазури, более бедные щелочами.

Если мы перейдем к рассмотрению глиноземисто-известковых глазурей, то придем к выводу о нецелесообразности слишком низкого понижения степени кислотности глазури. Нельзя спускаться ниже 4 мол. кремнезема ($SiO_2$), но не следует также подниматься выше 5 мол. его на 1 мол. основания. Содержание борного ангидрида подвергается меньшим колебаниям. Минимум должен быть около 0,5 и максимум 1 мол. $B_2O_3$. Переход за последнее число может повлечь за собой непрозрачность. Границы этих глазурей (см. стр. 507 Seger'а):

$$\left.\begin{matrix} 0{,}6K_2O(Na_2O) \\ 0{,}4CaO \end{matrix}\right\} 0{,}5Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 0{,}5B_2O_3.$$

$$\left.\begin{matrix} 0{,}2K_2O(Na_2O) \\ 0{,}8CaO \end{matrix}\right\} 0{,}6Al_2O_3.\ 5SiO_2.\ B_2O_3.$$

Таким образом употребление этих глазурей надлежащего состава возможно на основе проведения целого ряда опытов, которые находятся в малом согласии с обычными приемами керамиков. Из этого обзора можно извлечь практическую пользу и, если принять за правило, производить методические опыты со всякими глазурными группами.

Зегер одновременно изучил легкоплавкие баритовые глазури, которые теперь легче получить, чем это было прежде. Он исходил из следующей глазури:

$$BaO.\ Na_2O.\ 5SiO_2.\ B_2O_3 \text{ или}$$

$$\left.\begin{matrix} 0{,}5BaO \\ 0{,}5Na_2O \end{matrix}\right\} 2{,}5SiO_2.\ 0{,}5BaO$$

Для получения ее берут:

| | | |
|---|---|---|
| Сернокислого бария[1] . . . . . . | 233,5 | в. ч. |
| Безводной соды . . . . . . . . . | 53,0 | „ „ |
| Кристалл. буры . . . . . . . . . | 191,0 | „ „ |
| Кварц. песка . . . . . . . . . . | 300,0 | „ „ |
| Древесного угля . . . . . . . . | 25,0 | „ „ |

Смесь эту плавят в тигле; при сплавлении уголь восстановляет сернокислый барий до сернистокислого ($BaSO_3$), который при нагревании разлагается на BaO и $SO_2$ (последняя улетучивается).

Прибавляя каолин и чистый кварцевый песок к этой фритте, мы получаем ряд глазурей, которые имеют состав:

$$\text{от } \left.\begin{matrix} 0{,}5BaO \\ 0{,}5Na_2O \end{matrix}\right\} 0{,}1Al_2O_3.\ 3{,}25SiO_2$$

$$\text{от } \left.\begin{matrix} 0{,}5BaO \\ 0{,}5Na_2O \end{matrix}\right\} 0{,}3Al_2O_3.\ 5{,}5SiO_2$$

Точки плавления их лежат между точками плавления серебра и сплава золота и 15% платины (около 1300°). Эти глазури могут быть пригодны для соответствующих температур. Но если они не подходят и черепок, с одной стороны, очень богат глиноземом, а с другой стороны, требует легкоплавкой глазури, то остается еще выход: сделать фритту более легкоплавкой путем введения борного ангидрида.

[1] Вместо сернокислого бария можно брать углекислый барий в количестве 197 в. ч. (без древесного угля).

Изучив отклонения от первоначального боросиликата, Зегер установил, что если содержание бората поднимать за счет окиси натрия ($Na_2O$), то глазури становятся как бы сильно известковистыми, т. е. они обнаруживают стремление к помутнению. Если же изменять отношение борного ангидрида к кремнекислоте, то при понижении содержания борного ангидрида и увеличении содержания $SiO_2$ наблюдается также расстекловывание.

Путем увеличения содержания $SiO_2$, прибавления глинозема (в большом количестве) и понижения окисей, образующих менее твердые силикаты (как, например, окись свинца), мы поднимаем точку плавления глазури. Таким образом мы получаем ряд глазурей, из которых последующие тверже предыдущих:

$$RO.\ 0{,}4Al_2O_3.\ 2{,}5SiO_2...\ RO.\ Al_2O_3.\ 10SiO_2$$ [1]

Такие глазури являются трудноплавкими; точка их плавления не ниже 1100°, обычно—выше 1200°.

В то время как стекла по кислотному содержанию включены в относительно узкие пределы, в глазурях кислотное содержание колеблется в достаточно широких границах. Эти отклонения обусловливаются необходимостью приготовления различных изделий с тем, чтобы глазури подходили к соответствующему черепку изделия.

Обыкновенный французский тонкий фаянс требует глазури состава от $RO.1{,}5SiO_2$ до $RO.3SiO_2$.

Например, глазурь Зегера:

$$\left.\begin{matrix}0{,}25\ K_2O\\ 0{,}25\ Na_2O\\ 0{,}25\ CaO\\ 0{,}25\ BaO\end{matrix}\right\}\ 2{,}4SiO_2.\ 0{,}6B_2O_3,$$

полученная сплавлением из смеси:

| | | |
|---|---|---|
| Калиевой селитры | 101,0 | в. ч. |
| Мрамора | 50,0 | „ „ |
| Углекисл. барита | 98,5 | „ „ |
| Кристалл. буры | 191,0 | „ „ |
| Борной кислоты | 24,8 | „ „ |
| Кварц. песка | 288,0 | „ „ |

относится к этому роду глазурей; $B_2O_3$ введен здесь для плавкости.

Для горшечных товаров, немецкого или английского происхождения, глазури колеблются между:

$$RO.\ 0{,}1Al_2O_3.\ 2{,}5SiO_2 \text{ и } RO.04Al_2O_3.\ 4{,}5SiO_2.$$

Что же касается фарфоровых изделий, то глазури для них заключаются в пределах:

$$RO.0{,}5Al_2O_3.\ 4SiO_2 \text{ и } RO.1{,}25Al_2O_3.\ 12SiO_2.$$

Глазурь для нового севрского фарфора имеет состав:

$$\left.\begin{matrix}0{,}7CaO\\ 0{,}3K_2O\end{matrix}\right\}\ 0{,}5Al_2O_3.\ 4SiO_2.$$

Пригонка глазури к массам черепка допускает на практике всевозможные промежуточные составы. Под RO подразумевается сумма $R_2O$ и $RO=1$ мол., т. е. сумма оснований, взятых в виде щелочных, щелочно-

[1] Эта глазурь применяется для твердого фарфора.

земельных окисей или в виде PbO так, чтобы эта сумма равнялась одной молекуле.

Иногда намеренно желают сделать глазурь непрозрачной для того, чтобы прикрыть ею цвет черепка. Примешивание таких веществ, как окись олова ($SnO_2$), мышьяковистый ангидрид, окись сурьмы, фосфорнокислый кальций, употребляемых в керамической промышленности, — вызывает в глазурях муть и делает их непрозрачными, если эти вещества прибавлены в достаточном количестве. В чем состоит их действие? Этот вопрос еще недостаточно выяснен. Непрозрачность бывает как в стеклах, содержащих свинец, так и в стеклах, не содержащих его. Можно сказать, что при известной степени кислотности выделяется осадок кремнекислоты или нерастворимой в массе стекла силикатной соли. Непрозрачное состояние наступает в том случае, если содержание глинозема переходит известную границу. Заслуживает интереса упоминание об отношении фторосодержащих тел (плавикового шпата, криолита). При известных условиях этим путем также получают белые непрозрачные глазури. Плавиковый шпат и криолит играют большую роль при приготовлении эмалей (непрозрачных белых глазурей), служащих для покрытия железных, стальных и чугунных изделий.

С веществами, делающими стекла (глазури) непрозрачными, иметь дело затруднительно, так как химическая роль их еще не вполне выяснена. [1]

Введение некоторых растворимых окисей в силикаты и боросиликаты вызывает их окрашивание. Этим способом окрашивают эмали и глазури в разные цвета в зависимости от природы прибавленной окиси металла.

Для того чтобы сохранить тип употребляемой глазури, необходимо вводить в шихту не произвольные количества окрашивающего окисла, но только часть RO заменить окрашивающим окислом; при этом требуется учитывать молекулярные веса соответственно формуле. Так, например, известно, что плавкие глазури, о которых мы уже упоминали выше, могут выдерживать 10—15% окиси олова и только тогда они дают достаточно непрозрачную глазурь.

Если же дело идет об окрашенных глазурях, то расчет можно легко произвести следующим путем. Пусть глазурь имеет состав $RO.0{,}3Al_2O_3.3SiO_2$ и в нее надо ввести некоторое количество окрашивающего тела R'O.

Мы получим молекулярный состав ее, когда R'O умножим на множитель x (причем $x<1$).

Тогди новая глазурь имеет состав:

$$\left.\begin{matrix}(1-x)\,RO\\ x\,R'O\end{matrix}\right\}\ 0{,}3Al_2O_3.\ 3SiO_2.$$

Большого количества красящего окисла прибавлять не следует, если мы в соответствии с составсм хотим сохранить характер глазури, т. е. характер стеклообразного, прозрачного и окрашенного слоя. В том, насколько это является важным, мы убеждаемся при декорировании изделий.

Прибавление известных веществ не всегда влечет за собой непрозрачность, а также не всегда вызывает окраску с сохранением прозрачности глазури или стекла. Могут также получиться заметные помутнения (выделение кристаллов). Прибавлением окиси цинка к глиноземно-известковой глазури Лаут и Дютелли получили маленькие призматические, плавающие в глазури кристалы. Эти кристаллы образуются во время охлаждения в еще жидкой глазури, которая при этом играет роль магмы (маточной среды); впоследствии, когда глазурь перешла в твердое состояние, она обволокла их.

---

[1] См. 1-ю часть книги о глазурях и эмалях (по Stukert'y).

Глазурь, первоначально ими испробованная (1885 г.), имела следующий состав (в %):

| | |
|---|---|
| SiO | 57,49 |
| $Al_2O_3$ | 11,68 |
| $Na_2O$, $K_2O$ | 6,12 |
| CaO | 6,72 |
| ZnO | 18,00 |

и соответствовала формуле:

$$\left.\begin{array}{l}0{,}54\ ZnO\\0{,}16\ K_2O\\0{,}30\ CaO\end{array}\right\}\ 0{,}3Al_2O_3.\ 2{,}4SiO_2.$$

На образование в глазури кристаллов можно смотреть, как на пересыщение глазури окислом, который с компонентами глазури может дать солеобразные соединения, кристаллизующиеся в глазури, когда она была еще в жидком состоянии. Иногда эти кристаллы принимают звездчатую форму, напоминающую ледяные узоры на окнах во время мороза.

Кроме окиси цинка, вводят еще окрашивающие окислы, напр., рутил ($TiO_2$), [1] вольфрамовую, ванадиевую, молибденовую кислоты и окись урана. Большею частью эти глазури получаются вжиганием второго тонкого слоя глазури, состоящей из $SiO_2$ и ZnO ($TiO_2$), по охлаждении кристаллизующихся в виде звездочек. В случае цинковых глазурей образуются длинные призмы 2ZnO. $SiO_2$; в глазурях, окрашенных кобальтом, появляются желтые образования силикатов и боратов цинка. Если количество рутила в глазури равняется 10,8—11,5%, то видны иглы $TiO_2$ темнокоричневого или черного цвета. Этот способ декорирования глазурованных глиняных изделий применяется чаще всего на изделиях высокого обжига (на каменном товаре, тонком фаянсе и фарфоре). Способ получения кристаллической глазури очень капризен, так как трудно регулировать температуру обжига в известных пределах для каждой глазури отдельно. В шлифах некоторых кристаллических глазурей можно наблюдать микроструктуру. [2]

Получение глазури определенной плавкости имеет большое значение для того, чтобы добиться ее согласования с массой черепка.

В этом случае надо определить температуру ее плавления, т. е. правильную температуру, при которой расплавленная глазурь распределяется на черепке и может сообщить ему красивый блеск; нельзя, однако, достигать степени такой легкоплавкости, чтобы она всосалась порами черепка или стекала вдоль его стенок. [3] Точка плавления глазури зависит от качественного и количественного ее состава и изменяется в том случае, если изменяются следующие факторы:

1. Отношение между основанием и кремнекислотой.
2. Природа оснований.
3. Содержание глинозема относительно оснований и кремнекислоты.
4. Отношение между кремнекислотой и борным ангидридом (в случае, когда последний замещает часть кремнекислоты).

Если основания остаются неизменными, то плавкость глазури изменяется с изменением содержания кремнекислоты. Сама по себе кремнекислота может выдерживать, не плавясь, очень высокие температуры; но ее соединения с основаниями являются более или менее легкоплавкими. Точка плавления лежит тем выше, чем в глазури больше содержание

---

[1] Рутил—природная двуокись титана ($TiO_2$).

[2] О цинковых глазурях на фарфоровом бисквите см. Journ. Amer. Cer. Soc. 1928, № 3, стр. 125.

[3] Так называемая „жесткость плавления" (Schmelzenshärte).

кремнезема. Большая кислотность позволяет им оставаться вязкими и легко растягиваться. Напомним, что нормальное стекло очень близко к тройному силикату.

$$[K_2O(Na_2O).\ CaO.\ 6SiO_2 \text{ или } 0{,}5K_2O\ (0{,}5Na_2O).\ 0{,}5CaO.\ 3SiO_2]$$

Если мы изменим степень его кислотности, то тем самым мы изменим и его свойства. Увеличивая содержание кремнекислоты, мы тем самым увеличиваем возможность расстекловывания; если мы понизим ее содержание, то стекло теряет свою тягучесть, т. е. способность растягиваться и выдуваться. Заметим далее, что расстекловывание обусловливается выделением кристаллических силикатов в массе стекла, вследствие чего стекло мутнеет и теряет блеск (глянец), становится по виду похожим на фарфор. Если мы теперь для изменения плавкости будем увеличивать или уменьшать содержание $SiO_2$, изменяя количество вводимых окисей, то мы получим стеклянную массу, состав которой лежит в пределах от $2SiO_2$ до $3SiO_2$ на 1 мол. основания (здесь дело идет о стекле плавком, содержащем небольшие количества или вовсе не содержащем глинозема). Итак, плавкие глазури колеблются в своем составе от:

$$RO.\ 2SiO_2 \text{ до } RO.\ 3SiO_2.$$

По закону Рихтера и Бишофа (относительно плавкости глины) одинаковые количества кислорода оснований производят равное действие; но закон этот приблизительно верен, когда количество примешанных к глине окислов очень мало и когда дело идет о тех высоких температурах, при которых глина начинает плавиться. Для стекол же и глазурей закон этот не имеет значения. Окиси, не вызывающие окраски в глазурях, могут быть расположены по степени возрастающей плавкости следующим образом: $PbO$, $BaO$, $K_2O$, $Na_2O$, $ZnO$, $CaO$, $MgO$, $Al_2O_3$ (Зегер). Такой порядок найден им при исследовании глазурей состава: $RO.\ 2{,}4SiO_2.\ 0{,}6B_2O_3$, где $RO = PbO$, $BaO$, $K_2O$, $Na_2O$ и т. д., т. е. глазурей — боросиликатов. Зельх исследовал состав глазурей типа $RO.2SiO_2$, где $RO = PbO$ или $0{,}8PbO$ и $0{,}2RO$ ($Na_2O$, $K_2O$ и т. д.); при этом он установил следующий ряд по убывающей степени плавкости:

$MgO$, $CaO$, $ZnO$, $Na_2O$, $K_2O$, $BaO$, $PbO$ для бесцветных глазурей,
$NiO$, $CoO$, $MnO$ и $CuO$ . . . . . . . . . . „ окрашенных „ ;
следовательно, самая тугоплавкая глазурь магниевая, никелевая, за ними идут кальциевая, цинковая и т. д.

Окислы металлов, употребляемых для окраски глазурей, также оказывают свое влияние на плавкость и могут быть расположены в ряд по возрастающей плавкости; только способ и род их действия запутаннее, так как здесь может случиться и образование окрашенного плавкого стекла, и растворение окиси в этом стекле.

Окислом, который сильнее всего действует на плавкость стекла и стоит в этом отношении очень близко к окиси свинца, является окись меди ($CuO$). Затем идут окиси марганца, кобальта, железа, урана, хрома и никеля. Обратив внимание на первый вышеприведенный ряд (для бесцветных глазурей), мы найдем, что окиси с высоким молекулярным весом стоят на первом месте; примыкают к ним окислы с убывающим молекулярным весом. В группе красящих окислов нельзя сделать такого вывода, потому что металлы, из которых они состоят, мало отличаются друг от друга по своим атомным весам. Надо заметить, что здесь с легкоплавкостью часто смешивают жидкоплавкость и по последней часто судят о легкоплавкости, что однако не является одним и тем же. Если мы сравним состав различных глазурей, то найдем, что более плавкие глазури по своему процентному составу более бедны кремнекислотою. Конечно, это

является следствием того, о чем мы только что упоминали, так как самые легкоплавкие соединения имеют наибольшие молекулярные веса и, следовательно, последние должны в процентном составе глазурей занимать большую долю.

Мы познакомились с ролью, которую играет природа элементов в глазурях; но обратим внимание также и на их число. В самом деле, щелочи и окись свинца (одна) дают плавкие и прозрачные силикаты, между тем как землистые окиси образуют только стеклообразные, опаковые массы; последние, между прочим, наиболее стойки, чего нельзя сказать о щелочных и свинцовых силикатах (известно, что глазури, полученные из одних щелочных силикатов, растворяются в воде). Поэтому на практике соединяют эти оба окисла, из которых один — щелочь, так как опыт учит, что увеличение числа оснований является чрезвычайно целесообразным. Так, кали-натро-известковое стекло легче плавится, чем стекло с равным кислотным отношением, но содержащее только кали и известь или натр и известь. Это обстоятельство наукой не достаточно объяснено, но может быть сравниваемо с понижением точки плавления, которое констатируется в сплавах. Например, сплав Розе плавится при 95°, в то время как самый плавкий из элементов, входящих в его состав, — олово — плавится при 228°.

Роль глинозема в глазурях является более запутанной, чем прочих составных частей. Мы рассматриваем это соединение как простую окись зная, однако, что безводный глинозем в алюминатах действует не как основание. Бишоф нашел при температурах фарфоровых печей, что, если это соединение находится в глазури вместе с другими окисями в малых количествах, то оно играет роль основания (или, как говорят в керамике, флюсующего средства). Введение глинозема в глазурь дает нам в руки средство повышать точку плавления или изменять отношение кремнекислоты к основаниям в два или три раза. Таким образом можно уменьшить некоторые неприятные недостатки (напр., расстекловывание), которых всегда опасаются при глазурях, не содержащих глинозема. Влияние, оказываемое здесь глиноземом, приводит нас к допущению, что он образует силикат, который может вступить в соединение с другими силикатами, происшедшими из кремнекислоты и прочих оснований. Мы приписываем глинозему степень насыщения в три раза большую, чем степень насыщения монокиси (RO); если $Al_2O_3$ мы будем рассматривать как 3RO, то можем убедиться, как изменяются тогда наши формулы.

Глазури для тонкого каменного товара (Steinzeug) заключаются в пределах:

$$RO.\ 0{,}1Al_2O_3.\ 2{,}5SiO_2 - RO.\ 0{,}4Al_2O_3.\ 4{,}5SiO_2.$$

При $Al_2O_3 = 3RO$ они изменяются в следующие:

$$1{,}3RO.\ 2{,}5SiO_2 \ldots\ldots\ 2{,}2RO.\ 4{,}5SiO_2.$$

Тогда отношение

$$\frac{SiO_2}{RO} = 1{,}92 \text{ и } 2{,}05.$$

Фарфоровые глазури также дают нам формулы в пределах:

$$RO.\ 0{,}5Al_2O_3.\ 4{,}5SiO_2 \ldots\ldots\ RO.\ 1{,}25Al_2O_3.\ 12SiO_2$$

$$2{,}5RO.\ 4{,}5SiO_2 \ldots\ldots\ 4{,}75RO.\ 12SiO_2$$

$$\frac{SiO_2}{RO} = 1{,}8 \qquad \frac{SiO_2}{RO} = 2{,}52$$

Отсюда мы убеждаемся, что в формулах глазурей мы приближаемся к кремнекислому стеклу, содержащему 2,5 мол. $SiO_2$ на 1 мол. основания (RO), если $Al_2O_3$ будем считать наравне с основаниями.

Борный ангидрид разделяет с кремнекислотою свойство соединяться с металлическими окисями и давать плавкие, аморфные стеклообразные тела, которые (за исключением щелочных боратов) в воде нерастворимы.

Бораты и силикаты могут соединяться между собой во всех отношениях; но различаются они тем, что бораты более плавки, чем соответствующие силикаты.

Замена кремнекислоты равным количеством борного ангидрида дает превосходное средство для получения более плавких глазурей без появления таких неприятных недостатков, как расстекловывание глазури. Можно сделать следующие предложения, дающие нам возможность приготовлять более твердые глазури:

1. Поднятие содержания $SiO_2$ (не выходя однако из пределов тройного силиката).

2. Замена одной окиси другой, менее сильно реагирующей, причем степень кислотности не следует изменять (напр., заменяют часть окиси свинца окисью калия или натрия, известью, магнезией).

3. Понижение числа оснований, с сохранением того же самого отношения между кремнекислотою и основаниями (вместо трех-четырех оснований в RO—два-три).

4. Введение глинозема или увеличение его содержания, регулируя отношение между кремнекислотою и основаниями повышением содержания кремнекислоты.

5. Замена борного ангидрида (если таковой в глазури находится) кремнекислотою.

Можно получить обратный результат (т. е. прийти к более легкоплавкой глазури) если поступать обратно вышеупомянутым положениям.

## Пример расчета массы одной глазури для выражения ее в формуле Зегера

Для глазури было взято (в %):

| | |
|---|---|
| Полевого шпата | 43,86 |
| Кремния | 4,46 |
| Мела | 8,82 |
| Сурика | 19,77 |
| Буры | 22,10 |
| Каолина | 0,97 |
| Окиси кобальта | 0,02 |

Предполагая, что взятые вещества являются химически чистыми имеем следующие молекулярные веса:

| | |
|---|---|
| Для полевого шпата | 556 в. ч. |
| „ кремния | 60 „ „ |
| „ мела $CaCO_3$ | 100 „ „ |
| „ сурика | 685 „ „ |
| „ буры ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) | 382 „ „ |
| „ каолина ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) | 258 „ „ |

Разделив проценты взятых в глазурь веществ на их молекулярные веса, получим:

| | |
|---|---|
| Для полевого шпата | 43,86 : 556 = 0,079 |
| „ кремния | 4,46 : 60 = 0,0743 |
| „ мела | 8,82 : 100 = 0,0882 |
| „ сурика | 19,77 : 685 = 0,0288 |
| „ буры | 22,10 : 382 = 0,0578 |
| „ каолина | 0,97 : 258 = 0,038 |

Приняв количество сурика за 1 и выразив молекулярные веса в этой единице, получим:

| | | |
|---|---|---|
| Для полевого шпата | . . . . . . . . . . . . | 0,079 : 0,0288 = 2,74 |
| „ кремния | . . . . . . . . . . . . | 0,0743 : 0,0288 = 2,566 |
| „ мела | . . . . . . . . . . . . | 0,0882 : 0,0288 = 3,06 |
| „ сурика | . . . . . . . . . . . . | 0,0288 : 0,0288 = 1 |
| „ буры | . . . . . . . . . . . . | 0,0578 : 0,0288 = 2 |
| „ каолина | . . . . . . . . . . . . | 0,038 : 0,0288 = 1,31 |

или иначе:

| | | | |
|---|---|---|---|
| От полевого шпата имеем | . . . . . . . . . . | 2,74 мол. | $K_2O$ |
| „ „ „ „ | . . . . . . . . . . | 2,74 „ | $Al_2O_3$ |
| „ „ „ „ | . . . . . . . . . . | 16,44 „ | $SiO_2$ |
| „ мела „ | . . . . . . . . . . | 3,06 „ | $CaO$ |
| „ кремния „ | . . . . . . . . . . | 2,566 „ | $SiO_2$ |
| „ буры „ | . . . . . . . . . . | 2 „ | $Na_2O$ |
| „ „ „ | . . . . . . . . . . | 4 „ | $B_2O_3$ |
| „ сурика „ | . . . . . . . . . . | 3 × 1 „ | $PbO$ [1] |
| „ каолина „ | . . . . . . . . . . | 1,31 „ | $Al_2O_3$ |
| „ „ „ | . . . . . . . . . . | 2,62 „ | $SiO_2$ |

Итого:

$$RO = (2{,}74K_2O + 2Na_2O + 3{,}06CaO + 3PbO) + [2{,}74Al_2O_3 + 1{,}31Al_2O_3] + [16{,}44 + 2{,}566 + 2{,}62]\ SiO_2 + 4B_2O_3$$

Или

$$\begin{aligned} RO &= 10.8 \text{ мол.} \\ Al_2O_3 &= 4{,}05 \text{ „} \\ SiO_2 &= 21{,}626 \text{ „} \\ B_2O_3 &= 4{,}0 \text{ „} \end{aligned}$$

Принимая 10,8 за 1, получим:

$$\begin{aligned} RO &= 1 \\ Al_2O_3 &= 0{,}375 \\ SiO_2 &= 2 \\ B_2O_3 &= 0{,}37 \end{aligned}$$

Отсюда формула Зегера для этой глазури выражается следующим образом:

$$RO.\ 0{,}375Al_2O_3 \left\{ \begin{array}{l} 2SiO_2 \\ 0{,}37B_2O_3 \end{array} \right.$$

При этом:

$$RO = [0{,}253K_2O + 0{,}184Na_2O + 0{,}283CaO + 0{,}277PbO]$$

Указанные расчеты правильны при условии химически чистых препаратов, отвечающих вышеприведенным формулам.

Примеры выражения формулы Зегера в глазурных и эмалевых шихтах приведены в соответствующих разделах этой книги.

---

ГЛАВА II

# О СВОЙСТВАХ ГЛАЗУРЕЙ И О ПРИГОНКЕ ИХ К ЧЕРЕПКУ

Какую бы глазурь мы ни стали применять, она всегда должна иметь такой состав, чтобы в момент плавления на поверхности предмета она соединялась с черепком. Не всегда легко подобрать глазурь так, чтобы ее составные части имели большое сродство к веществу массы черепка.

[1] Потому что $Pb_3O_4$ при прокаливании теряет кислород и дает 3PbO (см. 2-ю часть книги — Атомные и молекулярные веса).

При известных массах надо иногда бояться всасывания глазури черепком. Таким образом точку плавления глазури надо пригонять к черепку, который несет глазурь, и температура печи должна соответствовать этой температуре плавления. Если глазурь плавится трудно, то она не образует равномерно-глазурованной поверхности, но покрывается маленькими впадинками и выпуклостями. Этот недостаток может случиться и с правильно составленной, но слабо обожженной глазурью. Слишком легкая плавкость ведет к стеканию глазури и к всасыванию ее черепком, если последний очень пористый. Чрезмерно сильный огонь производит то же действие.

Возможно установить также недостатки другого рода, причины появления которых иногда очень важно знать. Рассмотрим прежде всего влияние расширения на массу и глазурь. Если масса и глазурь обладают одинаковым расширением, то они подходят друг к другу; предметы выходят из печи в данном случае с красивым гладким зеркалом. Если, наоборот, их расширения различны, то выявляются два недостатка. Когда глазурь имеет больший коэфициент расширения, чем масса черепка, то при охлаждении она сильнее сжимается и занимает более тесное пространство, чем масса черепка; в том случае, когда натяжение переходит пределы упругости, глазурь будет лопаться (для сохранения размеров массы); это ведет к образованию волосяных трещин. Наоборот, если масса сжимается сильнее глазури, то последняя в своем сжатии при охлаждении не поспевает за сжатием массы. Это сжатие может быть достаточно сильным, чтобы глазурь отстала от черепка.

Каждый опытный керамик обращает внимание на эти явления и стремится изыскать средства для устранения таких недостатков.

Относительно состояния и свойств глазурей устанавливаются опыты в двух направлениях. С одной стороны, глазури исследуются химически и керамически, как это было проделано в работах Зегера и Хехта; с другой же стороны, стараются решить задачу физическим путем (в этом направлении работала школа Ле-Шателье).

## I. Влияние химического состава на свойства масс и глазурей

Мы уже видели, что неодинаковое расширение производит растяжение глазури на массе или сжатие глазури массой черепка. Соответственными аппаратами можно определить расширение масс и глазурей; однако такое определение для практических целей мало полезно. Важно знать не величину расширения или сжатия массы при нагревании или охлаждении, но обстоятельства, которые могут оказать влияние на это расширение. Очень важно уметь помешать недостаткам, которые могут произойти, если какая-либо глазурь наносится на какую-либо массу. Речь идет о том, чтобы найти, какими средствами можно изменить расширение и в каком направлении надо это делать. Для упрощения задачи мы полагаем, что лучшее решение вопроса состоит в том, чтобы выбрать массы из хорошо известных веществ, а также хорошо известную глазурь и принять их за базу для опытов.

Ниже мы приводим результаты исследований Зегера. Мы избрали массу для тонкого фаянса (которая состоит из белообжигающейся глины, кварца и полевого шпата) и свинцовую глазурь (состоящую из натро-свинцового боросиликата). Прежде всего начнем изменять только одну из составных частей массы — глину, постепенно повышая ее содержание в массе на 5—15%; будем обжигать пробы вместе с глазурью при одинаковых температурных условиях. При этом мы убедимся, что при некоторых, менее богатых глиною, пробах появляется небольшое количество трещин

или же их вовсе не происходит; напротив, число их растет, образуя более или менее густую сетку на тех образцах, в которых содержание глины увеличивается. Отсюда мы можем вывести заключение, что увеличение содержания глины в массе черепка уменьшает коэфициент ее расширения, выводы эти правильны в отношении глин одинаковой природы, но не имеют никакого абсолютного значения для глин разной природы, так как различные глины характеризуются не одним и тем же составом. Каолин действует энергичнее, чем пластичные глины.

Теперь мы будем при сохранении содержания глины в массе изменять содержание полевого шпата, чтобы установить новый ряд опытов. В этом случае мы констатируем, что с повышением количества полевого шпата появляются трещины. Здесь снова уменьшается коэфициент расширения массы и, вследствие этого, начинает проявляться действие растяжения массы на глазурь; следовательно, если мы будем вводить все большие и большие количества полевого шпата, то образуются трещины.

Продолжим теперь исследование дальше, изменяя содержание кварца, но при условии применения его в зернах одинаковой степени помола (тонкости зерна).

На этот раз мы получим обратный результат: трещины исчезают и могут больше не появляться, как только прибавлено достаточное количество кварца.

Таким образом введение кварца соответствует поднятию коэфициента расширения массы. Степень помола также влияет на результат: так, трещины исчезают быстрее и отставание глазури наступает раньше, если вместо грубого кварца будет применен мелко измолотый кварц. Расширение возрастает с увеличением содержания кварца и при одинаковом количестве кремнезема тем больше, чем тоньше он распределен.

Все эти результаты имеют отношение к массе, которая обожжена при определенных и одинаковых температурных условиях. Но здесь надо помнить о хорошо известном керамикам обстоятельстве, что пригодная глазурь на слабо обожженном черепке может дать трещины; при более же высокой температуре может наступить даже отскакивание (т. е. обратное явление).

На основе этих наблюдений мы выводим заключение о тех изменениях, какие надо предпринимать:

а) Если появляются трещины:

1. Понижение количества пластического вещества (глины) и увеличение кремнезема.
2. Замена части каолина другой глиной с другими свойствами.
3. Понижение количества полевого шпата.
4. Более тонкий помол кварца.
5. Более сильный обжиг черепка.

б) Если наступает отскакивание глазури:

1. Увеличение пластических составных частей.
2. Замена пластичной глины каолином.
3. Прибавка полевого шпата.
4. Введение кварца в более крупных зернах (крупного помола).
5. Более слабый обжиг черепка.

Теперь мы можем поставить такие же опыты с глазурью, как и с массой.

Для этой цели мы выберем определенную глазурь типа хрустального стекла:

$$0{,}5PbO.\ 0{,}5Na_2O.\ 2{,}5SiO_2$$

Не изменяя оснований, будем изменять в ней количество кремнезема,

уменьшая или увеличивая его на 0,1 молекулы так, чтобы получился следующий ряд:

$0{,}5PbO.\ 0{,}5Na_2O.\ 2SiO_2 \ldots\ 0{,}5PbO.\ 0{,}5Na_2O.\ 3SiO_2$

При этом мы получим глазури, которые плавятся между 600° и 900°; нанесем их на черепки, которые обожжены при одинаковых условиях. После того как глазури доведены до надлежащей температуры плавления, мы заметим, что на некоторых из них появляются трещины, между тем как на других наблюдается отскакивание глазури. Если наступило отскакивание, то оно увеличивается по мере повышения содержания кварца в глазури; напротив, с уменьшением содержания кремнезема отскакивание прекращается и даже появляются трещины. Таким образом кремнекислота в этом случае уменьшает коэфициент расширения глазури (см. таблицу коэф. расширения окислов).

Теперь в начальную глазурь будем вводить борный ангидрид:

от $0{,}5\ PbO.\ 0{,}5Na_2O.\ 2{,}4SiO_2.\ 0{,}1B_2O_3$

до $0{,}5\ PbO.\ 0{,}5Na_2O\ 2{,}5SiO_2.\ 0{,}5B_2O_3$.

Если появляются трещины, то число их уменьшается при уменьшении содержания борного ангидрида; напротив, если наступило отскакивание, то оно с увеличением прибавляемого борного ангидрида возрастает заметным образом. Таким образом борный ангидрид действует на расширение глазури, уменьшая последнее.

Теперь перейдем к другому ряду опытов и будем изменять основания глазури. Заменим окись свинца окисью бария, известью или магнезией ($MgO$), а натрий ($Na_2O$) — окисью калия. Мы создадим тогда целый ряд глазурей различной плавкости. Первоначальная (исходная) свинцово-натриевая глазурь показывает наинизшую точку плавления; последняя повышается в следующем порядке: окись свинца и калия, бария и натрия, извести и натрия и, наконец, свинца и магнезии.

Обожжем эти глазури на тех же пробных черепках; оказывается, они относятся неодинаково к черепку. Появление трещин меньше всего при магнезиально-натриевой глазури и больше всего при свинцово-натриевой глазури; но если встречается отскакивание глазури, то оно наступает сильнее всего при применении магнезии с натрием.

Тем, что мы заменяем мало-помалу окись свинца другими окисями, мы вводим более легкие молекулы, так как из всех этих веществ свинец имеет наибольший атомный вес; таким образом, в этом случае мы поднимаем процентное содержание кремнезема. В самом деле, свинцово-натриевая глазурь содержит 51,3% $SiO_2$, а магнезиально-натриевая — 74,6%. Если мы припомним, что увеличение кремнекислоты соответствует увеличению расширения, то мы легко можем объяснить полученные результаты.

Э. Зельх исследовал глазури состава:

$0{,}2RO.\ \ 0{,}8PbO.\ \ 0{,}2Al_2O_3.\ \ 2SiO_2$

и $0{,}5RO.\ \ 0{,}5PbO.\ \ 0{,}2Al_2O_3.\ \ 2SiO_2$.

Заменяя

$0{,}2RO$ и $0{,}5RO$—$PbO$, $Na_2O$, $K_2O$, $BaO$, $CaO$

$MgO$, $ZnO$, $CuO$, $MnO$ и т. д.

в количествах, соответствующих 0,2 и 0,5 мол., он наносил их на черепки из трех различных масс (в %):

| | Масса I | Масса II | Масса III |
|---|---|---|---|
| Глинистого вещества | 74,3 | 67,4 | 77,5 |
| Кварца | 25,1 | 22,7 | 12,0 |
| Полевого шпата | 0,6 | 9,9 | 10,5 |
| | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

Масса I была обожжена при зегеровском конусе 9
" II " " " " " 4a
" III " " " " " 6a

Для приготовления масс взяты были (в вес. частях):

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Цетлицкий каолин | 60 | 60 | 80 |
| Мейсенская глина (для фаянса) | 20 | 20 | — |
| Хогенбокский песок | 18 | 18 | 10 |
| Норвежский полевой шпат | — | 10 | 10 |

Цетлицкий каолин имел состав (в %):

| | |
|---|---|
| Глинистого вещества | 96,9 |
| Кварца | 2,5 |
| Полевого шпата | 0,6 |

Мейсенская глина имела состав (в %):

| | |
|---|---|
| Глинистого вещества | 69,5 |
| Кварца | 29,5 |
| Полевого шпата | 1,0 |

Все три массы перед формованием были пропущены в мокром виде через сито с 5000 отверстий; из них были приготовлены черепки размером 5 × 11 *см*.

Результаты опытов Зельха сводятся к следующему:

а) На массе I все глазури были без трещин, за исключением щелочных глазурей. Из последних глазури, составленные по типу $0{,}2R_2O.$ $0{,}8PbO.$ $0{,}2Al_2O_3.$ $2SiO_2$, показывали отдельные трещины; между тем глазури, соответствующие типу $0{,}5R_2O.$ $0{,}5PbO.$ $0{,}2Al_2O_3.$ $2SiO_2$, давали трещины кракле[1] (Craquelé); притом в обоих случаях при натриевой глазури число трещин было больше, и соответственно получалось кракле с более узкой сеткой, чем при калиевой глазури.

б) На массе II все глазури дают трещины и по возрастающей тонкости кракле глазури располагаются в следующем возрастающем порядке, причем почти одинаковая ширина петель сетки образует такую шкалу:

0,2RO — ряд: (Mg, Zn, Co, Ni), (Mn, Cu, Cd), (Pb, Ca), Ba, Na;

0,5RO — " : (Pb, Ba), Ca, K, Na.

в) На массе III все кракле естественно были с более тонкой сеткой, чем на массе II. Порядок по равной ширине петель сетки для рядов такой:

0,2RO — ряд: (Mg, Zn, Co), (Ni, Mn, Cu, Cd), (Pb, Ca), Ba, K, Na

0,5RO — ряд: (Pb, Ca), Ba, K, Na

Ca и Ba в своем краклирующем действии очень близко стоят к свинцу, между тем как щелочи в обоих рядах 0,2RO и 0,5RO, при постепенном переходе от одного ряда к другому, дают значительное приращение количества трещин.

По Зегеру, изучавшему образование трещин в глазурях типа $RO.$ $2{,}4SiO_2$, $0{,}6B_2O_3$, ряд возрастающего трещинообразования был такой:

MgO, CaO, $Na_2O$, MnO, NiO, CoO,
CuO, ZnO, $K_2O$, CdO, BaO, PbO.

---

[1] В заводской практике „кракле“ зовется цеком.

Сравнение этого ряда с рядами проф. Зельха доказывает нам, что зегеровское правило, по которому по мере убыли эквивалентных весов флюсующих веществ склонность к образованию трещин убывает и, таким образом, трещиноватая глазурь тем самым может быть улучшена,— результатами опытов Зельха не подтверждается во всей строгости; только для щелочей и MgO правило это имеет значение, причем надо помнить, что введение MgO в большом количестве вызывает тугоплавкость глазури; однако CaO, несмотря на свой очень низкий эквивалентный вес, действует в отношении образования трещин не лучше PbO и едва ли лучше BaO, имеющих наибольшие эквивалентные веса. Относительно некоторого расхождения результатов опытов Зегера и Зельха надо сказать следующее: опыты Зегера производились над глазурями, содержащими борный ангидрид, а опыты Зельха — над глазурями, борный ангидрид не содержащими; кроме того в формуле Зегера RO была составлена сложнее, чем у Зельха; например у Зегера:

$$RO = 0{,}25K_2O \cdot 0{,}25Na_2O;\ 0{,}25CaO;\ 0{,}25PbO$$

$$= 0{,}5K_2O \cdot 0{,}25Na_2O;\ 0{,}25CaO$$

$$= 0{,}25K_2O \cdot 0{,}25Na_2O;\ 0{,}25CaO \cdot 0{,}25BaO$$

В опытах же Зельха имеется только два компонента, например

$0{,}2Na_2O \cdot 0{,}8PbO$; $0{,}2MgO$ и $0{,}8PbO$

$0{,}5BaO \cdot 0{,}5PbO$ и т. д.

Если глазури ряда

$0{,}2RO \cdot 08PbO \cdot 0{,}2Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и

$0{,}5RO \cdot 0{,}5PbO \cdot 0{,}2Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

выразим в процентном составе входящих в них составных частей и умножим проценты на коэфициенты расширения, то получим ряд чисел:

а) 0,2RO — глазури: MgO; ZnO; CuO; MnO; BaO; NiO; CoO

$10^{-7}$. 290; 291; 293; 294; 297; 301; 303;

CaO; PbO; $Na_2O$; $K_2O$

$10^{-7}$. 304; 312; 323; 328

б) 0,5RO — глазури: BaO; CaO; PbO; $Na_2O$; $K_2O$

$10^{-7}$. 273; 288; 312; 345; 257

Сравнение этих цифр с результатами опытов Зельха показывает, что в начальных и конечных членах рядов, действительно, имеется аналогия: здесь — так же, как и там — MgO и ZnO стоят на первом месте, щелочи же на последнем. $K_2O$, $Na_2O$ показывают отклонения; по коэфициентам же расширения можно было бы ожидать для $K_2O$ большего краклирующего действия, чем для $Na_2O$; на самом же деле мы видим обратное явление; BaO должен был бы стоять перед PbO и CaO, между тем как эта окись следует за ними; NiO уходит далеко вперед. Объясняется это отчасти тем, что коэфициенты расширения, найденные Винкельманом, Шоттом, Майером и Гавасом, вычислены на основании опытов с разностью в отдельных случаях до $\pm 2{,}2\%$, а в некоторых случаях $\pm 4\%$, притом при температурах не выше 100°. Если принять это во внимание, то приведенные отклонения теряют свое значение, так как они находятся в пределах возможных ошибок наблюдения. Вообще, коэфициенты расширения в стеклах и глазурях имеют только ориентирующее, а не абсолютное значение. Отдельные

составные части глазурей и стекол при самом фриттовании, а также при плавлении на черепке, с одной стороны, отчасти улетучиваются, а с другой, — вступают во взаимодействие с составными частями черепка; полученные же на последнем глазури не вполне схожи с рассчитанными теоретически по формуле.

Относительно плавкости Зегер на основании своих опытов (с глазурями указанного состава) дал следующий возрастающий по плавкости ряд: для бесцветных глазурей — $PbO$, $BaO$, $K_2O$, $Na_2O$, $ZnO$, $CaO$, $MgO$; для цветных — $CuO$, $MnO$, $CoO$, $NiO$.

Зельх же по плавкости конусов своих глазурей дал другой ряд:

а) 0,2RO — глазури:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | PbO | $Na_2O$ | $K_2O$ | CuO | MnO | CoO | CdO |
| SK | 07a | 07a | 05a | 04a | 04a | 04a | 03a |
| | ZnO | BaO | CaO | MgO | NiO | | |
| | 02a | 01a | 01a | 01a | 2a | | |

б) 0,5RO — глазури:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | PbO | $Na_2O$ | $K_2O$ | BaO | CaO | MgO |
| SK | 07a | 06a—05a | 2—3a | 3a | 3a—4a | |

Влияние борного ангидрида на плавкость глазурей в опытах Зегера имело существенное значение, этим-то и объясняется разница в выводах Зегера и Зельха.

Вернемся теперь к глазури $0{,}5PbO.\ 0{,}4Na_2O.\ 2{,}5SiO_2$.

Остается исследовать еще один пункт, а именно — действие окиси алюминия ($Al_2O_3$). Будем прибавлять к указанной глазури 0,1 мол., потом 0,2 мол., 0,3 мол. $Al_2O_3$.

Точка плавления также быстро возрастает по мере того, как мы удаляемся от стеклообразного вида. Будучи нанесены на те же черепки, на которых несодержащие глинозема глазури дали трещины, эти глазури вызывают то же самое явление; какое-либо изменение мы едва ли уловим в этом отношении. Таким образом введение глинозема в глазурь не оказывает влияния на расширение или сжатие; оно только сдвигает точку плавления (ср. главу VII — фриттованные глазури).

Все эти наблюдения приводят нас к следующим заключениям:

а) Если появляются трещины, то для их уничтожения рекомендуется:

1. Увеличение содержания кремнезема, другими словами: понижение количества оснований (причем надо обратить внимание на прежние данные, т. е. нельзя доходить до тройного силиката). В случае необходимости этого можно достигнуть также введением глинозема. Поднятие содержания кремнезема понижает плавкость.

2. Если хотят сохранить отношение между ангидридом и основанием, то введение борного ангидрида уменьшает коэфициент расширения.

3. Замена основания другим (с меньшим молекулярным весом).

б) Если происходит отскакивание глазури, то рекомендуется:

1. Уменьшение количества кремнекислоты (не переходя ниже двойного силиката); понижая содержание борного ангидрида и заменяя его кремнекислотою, можно сохранить то же самое отношение.

2. Замена основания с меньшим молекулярным весом на основание с большим молекулярным весом.

Здесь для фабрикации имеется ряд средств, которые позволяют уменьшить неприятные недостатки. Этот перечень, во всяком случае, указывает на ряд решений. Введем сюда одно замечание: при производстве тонкого фаянса и фарфора часто констатируют, что некоторые глазури,

которые после достаточно продолжительного и высокого обжига безукоризненны, дают трещины, если их обжигать слишком быстро или слишком слабо. Это обстоятельство легко объясняется: составные части глазури действуют не только друг на друга, но и плавятся в присутствии массы, с которой они также химически реагируют. Глазурь содержит больше оснований, чем масса черепка; последняя же, напротив, богаче кремнекислотою. Таким образом происходит взаимный обмен, причем образуется промежуточная зона, которая выравнивает натяжение между массой и глазурью; но такая зона может получиться только при высокой температуре в течение продолжительного времени.

## 2. Физические исследования глазурей

В своей лаборатории Ле-Шателье со своими учениками поставил ряд опытов над расширением масс и глазурей. [1]

Не касаясь опытной постановки исследования, мы ограничимся приведением только результатов этих опытов. Прежде всего, будем рассматривать керамические массы (обожженные при 1000° с пористым черепком). Кварц увеличивает расширение; кремень действует еще энергичнее, причем следует заметить в обоих случаях, что расширение меньше в массах, чем расширение самого кварца или кремния. Часть расширения покрывается на счет пористости черепка, которая уменьшается.

Если пользоваться кварцевым песком, богатым щелочами, — как например песок Десиз (Decize), с 2,72% $K_2O$ и $NA_2O$ [2], то расширение равномерно убывает по мере того, как поднимается температура обжига. Кварц под влиянием плавких веществ переходит в аморфную кремнекислоту, потом в кристобаллит и тридимит. [3]

Что касается практического значения, то оно сводится к следующему: при известных условиях песок может претерпевать те же превращения, что и прокаленный халцедон, и может обусловить очень сильный прирост в расширении с неправильностями, происходящими при 200° Ц (570° Ц) (см. диаграмму 4).

Это превращение протекает тем легче, чем тоньше кварц и чем выше температура до тех пор, пока мы не переходим за 1370°. Такое превращение кремнезема не продолжительно. Это вещество превращается в кристобаллит и тридимит и тем полнее, чем выше температура, чем больше флюсующих веществ и чем тоньше песок. Кварц, к которому примешано около 3% извести, переходит при 1600° в аморфную кремнекислоту; песок, богатый щелочью (Десизский), показывает такое превращение уже при 1200°.

Очень тонкий песок, который примешан к сравнительно чистой глине, при обжиге до 1370° показывает незначительное расширение, после того как до 1270° он очень сильно расширился.

Это заставляет прийти к выводу о том, что присутствие кварцевого песка в керамических массах может повести к серьезным затруднениям. Так как обжиг твердого фаянса совпадает с тем периодом, который соответствует изменяющемуся состоянию кварцевого песка, то понятны все затруднения, которые отсюда могут проистекать. [4]

Относительно остеклованных керамических масс можно сделать еще одно интересное замечание: расширение уменьшается по мере поднятия температуры; так, пегматит, служащий для получения глазури твердого

---

[1] Ле-Шателье. Кремнезем и силикаты, с. 339—341, а также с. 84—88.
[2] См. 2-ю часть книги (пески).
[3] См. Г. Зальманг. Физика и химич. основы керамики. Пер. с немецкого 1935 г., стр. 132.
[4] О фаянсовых массах см. книгу Ле-Шателье (стр. 341).

фарфора, имеет при 1270° более значительное расширение, чем масса. При 1370° оба расширения одинаковы. Поэтому данное вещество относится нормально к черепку, обжигаемому при 1370°; напротив, оно дает трещины, если наносится на черепок нового севрского фарфора, обжигаемый при 1270°. Отсюда приходим к следующим выводам:

1. Кварц увеличивает коэфициент расширения и тем больше, чем он тоньше измолот.

2. Полевой шпат и вообще вещества, остекловывающие массу черепка, понижают коэфициент расширения.

3. В случае неостеклованных масс коэфициент расширения возрастает с температурой обжига.

4. Глины повышают или понижают коэфициент расширения в зависимости от их состава.

5. В случае остеклованных масс коэфициент расширения убывает, если поднимается температура.

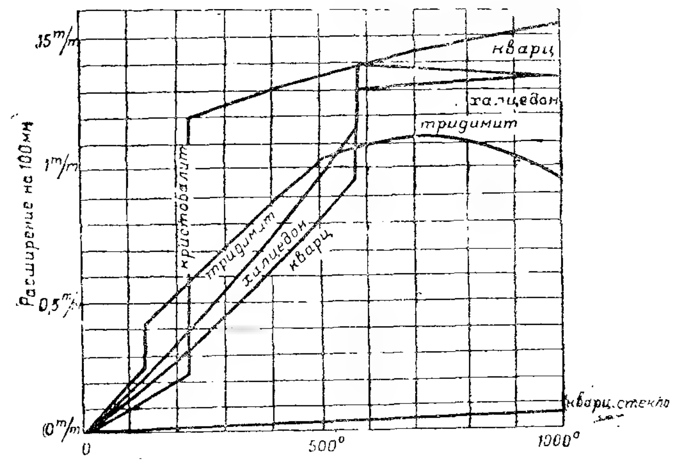



Диаграмма 4.

В производстве тонкого фаянса применяют смеси кварца и размолотого кремня для того, чтобы довести средний коэфициент расширения до таких размеров, как у применяемой свинцовой глазури; но полной согласованности здесь никогда не может быть, потому что все разновидности кристаллического кремнезема имеют диморфные точки превращения, которые сопровождаются резким изменением размеров, как это видно на диаграмме 4. [1]

## 3. Отношение глазурей к черепку различной массы

Интересны опыты Зегера со следующими глазурями, нанесенными на пробные черепки, обожженные предварительно до такой твердости, что на них нельзя было провести черты ножом, но сталь на них писала:

**1. Свинцовая глазурь**

$K_2O \cdot Na_2O \cdot CaO \cdot PbO,\ 9{,}6SiO_2 \cdot 2{,}4B_2O_3$
$RO : 3SiO_2 (SiO_2 : B_2O_3 = 4:1)$
Мол. вес 1179

**2. Баритовая глазурь**

$K_2O \cdot Na_2O \cdot CaO \cdot BaO \cdot 9{,}6SiO_2 \cdot 2{,}4B_2O_3$
$RO \cdot 3SiO_2\ (SiO_2 : B_2O_3 = 4:1)$
Мол. вес 1109

**3. Кальциевая глазурь**

$K_2O \cdot Na_2O \cdot 2CaO \cdot 9{,}6SiO_2 \cdot 2{,}4B_2O_3$
$RO \cdot 3SiO_2\ (SiO_2 : B_2O_3 = 4:1)$
Мол. вес 1012

**4. Магнезиальная глазурь**

$K_2O \cdot Na_2O \cdot CaO \cdot MgO \cdot 9{,}6SiO_2 \cdot 2{,}4B_2O_3$
$RO \cdot 3SiO_2\ (SiO_2 : B_2O_3 = 4:1)$
Мол. вес 996

**5. Глиноземно-баритовая глазурь**

$K_2O \cdot Na_2O \cdot CaO \cdot BaO \cdot 0{,}4Al_2O_3 \cdot 13{,}6SiO_2 \cdot 2{,}4B_2O_3$
$RO \cdot 0{,}1Al_2O_3 \cdot 4SiO_2\ (SiO_2 : B_2O_3 = 5{,}66:1)$
Мол. вес 1389

---

[1] Диаграмма взята из книги Ле-Шателье (стр. 341). Лучше представлена стабильность отдельных модификаций кремнезема на диаграмме Феннера (см. книгу Г. Зальманн, русский перевод, стр. 131).

Относительно действия этих глазурей на подглазурные краски см. главу VII.

Температура гладкого обжига последней глазури лежит близко к температуре плавления золота, а остальных глазурей — около температуры плавления серебра. В помещенных ниже таблицах А, Б, В и Г сопоставлены как состав масс, примененных для опытов, так и отношение их к вышеупомянутым глазурям. При этом надо заметить, что образцы, на которых трещины появляются через месяц, отмечены знаком X; те же образцы, на которых наблюдается отставание глазури по краям, отмечены нулем; остальные глазури держатся хорошо.

Что касается отношения черепка к различной силе обжига, то особых опытов в этом направлении не было поставлено, так как известно, что при употреблении одной и той же глазури слишком слабый обжиг ведет всегда к трещинам, слишком же сильный обжиг к отскакиванию глазури.

Из проводимых таблиц мы видим, что глазурные недостатки во всех случаях могут быть замечены, начиная от определенной границы; для получения стойких глазурей допустим только незначительный простор действий в отношении массы (черепка).

А. Массы из кварца и пластичной глины (в %)

| Состав массы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Кварц | 90 | 80 | 75 | 70 | 65 | 60 | 55 | 50 |
| Глинистое вещество | 10 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 |
| Свинцовая глазурь | 0 | 0 | — | — | X | X | X | X |
| Баритовая " | 0 | 0 | — | — | — | — | X | X |
| Кальциевая " | 0 | 0 | — | — | — | — | X | X |
| Магнезиальная " | 0 | 0 | — | — | — | — | X | X |
| Глиноземно-баритовая глазурь | 0 | 0 | 0 | — | — | — | — | X |

Б. Массы из кварца, пластичного глинистого вещества и каолинов (в %)

| Состав массы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Пластич. глинист. вещество | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Каолин | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 |
| Кварц | 75 | 70 | 65 | 60 | 55 | 50 | 45 | 40 |
| Свинцовая глазурь | — | X | X | X | X | X | X | X |
| Баритовая " | — | — | — | X | X | X | X | X |
| Кальциевая " | — | — | — | X | X | X | X | X |
| Магнезиальная " | — | — | — | X | X | X | X | X |
| Глиноземно-баритовая глазурь | 0 | 0 | 0 | 0 | — | — | — | — |

В. Массы из кварца, полевого шпата и пластич. глинистого вещества (в %)

| Состав массы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Пластич. глинист. вещество . . . . | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| Кварц . . . . . . . . . . . . . . . . | 70 | 65 | 60 | 55 | 50 | 45 | 40 | 35 |
| Полевой шпат . . . . . . . . . . . | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 |
| Свинцовая глазурь . . . . . . . . | — | — | X | X | X | X | X | X |
| Баритовая „ . . . . . . . . | — | — | X | X | X | X | X | X |
| Кальциевая „ . . . . . . . . | — | — | X | X | X | X | X | X |
| Магнезиальная „ . . . . . . . . | — | — | — | — | X | X | X | X |
| Глиноземно-баритовая глазурь . . . | — | — | — | — | X | X | X | X |

Г. Массы из пластич. глинистого вещества и кварца различной величины зерна (в%)

| Состав массы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Пластич. глинист. вещество . . . . | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| Кварц. песок 6 час. на мельнице . . | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 | 0 | — |
| „ „ 1½ „ „ „ . | 00 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | — |
| Баритовая глазурь . . . . . . . . . | — | X | X | X | X | X | X | — |
| Глиноземно-баритовая глазурь . . . | — | — | X | X | X | X | X | — |

Если мы вычислим процентный состав каждой глазури и умножим полученные проценты на коэфициенты расширения, то получим следующие коэфициенты расширения глазурей:

Свинцовая глазурь:

| | Мол. вес. | % % | Коэф. расширения |
|---|---|---|---|
| $K_2O$ . . . . . . . . . . | 94 . . . . . . . . | 7,97 × 8,5 | = 67,35.10⁻⁷ |
| $Na_2O$ . . . . . . . . . | 62 . . . . . . . . | 5,25 × 10,0 | = 52,5 „ |
| CaO . . . . . . . . . . | 56 . . . . . . . . | 4,75 × 50 | = 23,75 „ |
| PbO . . . . . . . . . . | 223 . . . . . . . . | 18,91 × 4,2 | = 79,42 „ |
| $9{,}6SiO_2$ . . . . . . . | 576 . . . . . . . . | 48,85 × 0,8 | = 39,08 „ |
| $2{,}4B_2O_3$ . . . . . . . | 163 . . . . . . . . | 14,25 × 0,1 | = 1,425 „ |
| | 1174 | | 263,5.10⁻⁷ |

Баритовая глазурь:

| | Мол. вес. | % % | Коэф. расширения |
|---|---|---|---|
| $K_2O$ . . . . . . . . . . | 94 . . . . . . . . | 8,47 × 8,5 | = 72,00.10⁻⁷ |
| $Na_2O$ . . . . . . . . . | 62 . . . . . . . . | 5,59 × 1,0 | = 55.9 „ |
| CaO . . . . . . . . . . | 56 . . . . . . . . | 5,05 × 5,0 | = 25,25 „ |
| BaO . . . . . . . . . . | 153 . . . . . . . . | 13,79 × 3,0 | = 41,38 „ |
| $9{,}6SiO_2$ . . . . . . . | 576 . . . . . . . . | 52.84 × 0,8 | = 42,27 „ |
| $2{,}4B_2O_3$ . . . . . . . | 168 . . . . . . . . | 15,14 × 0,1 | = 1,514 „ |
| | 1109 | | 238,3.10⁻⁷ |

Известковая глазурь:

| | | |
|---|---|---|
| $K_2O$ | 94 | $9,28 \times 8,5 = 78,9 . 10^{-7}$ |
| $Na_2O$ | 62 | $6,12 \times 1,0 = 61,2$ „ |
| CaO | 112 | $11,06 \times 5,0 = 55,30$ „ |
| $9,6SiO_2$ | 576 | $56,91 \times 0,8 = 45,53$ „ |
| $2,4B_2O_3$ | 168 | $16,6 \times 0,1 = 1,66$ „ |
| | 1012 | $242,6 . 10^{-7}$ |

Магнезиальная глазурь:

| | | |
|---|---|---|
| $K_2O$ | 94 | $9,44 \times 8,5 = 80,24 . 10^{-7}$ |
| $Na_2O$ | 62 | $6,22 \times 10 = 62,20$ „ |
| CaO | 56 | $5,62 \times 5 = 28,10$ „ |
| MgO | 40 | $4,01 \times 0,1 = 0,40$ „ |
| $9,6SiO_2$ | 576 | $57,83 \times 0,8 = 46.26$ „ |
| $2,4B_2O_3$ | 168 | $16,86 \times 0,1 = 1,69$ „ |
| | 996 | $218,81 . 10^{-7}$ |

Глиноземно-баритовая глазурь:

| | | |
|---|---|---|
| $K_2O$ | 94 | $6,76 \times 8,5 = 57,41 . 10^{-7}$ |
| $Na_2O$ | 62 | $6,46 \times 10 = 44,60$ „ |
| CaO | 56 | $4,02 \times 5 = 20,10$ „ |
| BaO | 153 | $11,08 \times 3 = 33,24$ „ |
| $13,6SiO_2$ | 816 | $58,9 \times 0,8 = 47,12$ „ |
| $2,4B_2O_3$ | 168 | $12,08 \times 0,1 = 1,21$ „ |
| $0,4Al_2O_3$ | 40,8 | $2,86 \times 5 = 14,30$ „ |
| | 1 389,8 | $218,03 . 10^{-7}$ |

Пределы эластичности баритовой и глиноземно-баритовой глазурей колеблются от 238,3 до $218 . 10^{-7}$ для черепков масс Г, т. е. допустимы в 8,4%; для черепков масс А (3—6) колеблются от 253,5 до $218 . 10^{-7}$, т. е. допустимы в 17,3%. Магнезиальная и глиноземно-баритовая глазури имеют почти одинаковые коэфициенты расширения; однако, для массы Б (1 и 2) первая глазурь годится, а вторая непригодна; присутствие $Al_2O_3$ делает ее непригодной в этих двух случаях; напротив, для массы Б (5, 6, 7 и 8), когда количество каолина увеличилось до 25%, эта глиноземно-баритовая глазурь (единственная из 5) становится пригодной.

Таким образом, природа черепка играет громадную роль в пригонке глазури к черепку и только опытным путем можно подойти к решению вопроса в благоприятном смысле.

Подбор соответственного черепка для известной глазури также имеет значение.

Пример. Возьмем баритовую глазурь:

$$K_2O,\ Na_2O,\ CaO,\ BaO + 9,6SiO_2 + 2,4B_2O_3,$$

полученную сплавлением состава:

| | | |
|---|---|---|
| Калиевой селитры | 101,0 | в. ч. |
| Мрамора | 50,0 | „ „ |
| Углекислого барита | 98,5 | „ „ |
| Кристаллической буры | 191,0 | „ „ |
| Борной кислоты | 24,0 | „ „ |
| Кварцевого песка | 288,0 | „ „ |
| | 752,5 = 554,5 сплав глазури | |

Для этой глазури годится масса черепка, состоящего из:

| | |
|---|---|
| Глинистого вещества | 35 |
| Кварца | 60 |
| Полевого шпата | 5 |
| | 100 |

Для приготовления массы черепка, подходящей к этому составу, путем проб найдена была смесь № IIIб[1], состоящая из:

| | |
|---|---|
| Глины Гроссальмелоде | 21 |
| Зенневицкого каолина | 23 |
| Кварца | 51 |
| Полевого шпата | 5 |
| | 100 |

Если же массу приготовить из следующего состава:[2]

| | |
|---|---|
| Эбергаиской глины | 26 |
| Зенневицкого каолина | 23 |
| Кварца | 46 |
| Полевого шпата | 5 |
| | 100 |

то оказывается, что эта масса была удовлетворительна в отношении глазури, но показывала известную хрупкость, и при первом обжиге больших сосудов получался значительный бой. Поэтому указанная масса и была заменена массой № IIIб.

Глина Гроссальмелоде содержит 89% глинистого вещества, 9% кварца и 2% полевого шпата. Зенневицкий каолин содержит 65% глинистого вещества и 35% кварца (следы полевого шпата). Эберганская глина состояла из 86% глинистого вещества, полевого шпата — следы и 14% кварца.

В вышеупомянутых опытах Зегера в массах пластичное вещество бралось из Эберганской глины, а каолиновое глинистое вещество из Зенневицкого каолина; содержание в них глинистого вещества указано выше.

Относительно баритовой глазури $K_2O$. $Na_2O$. $CaO$. $BaO$. $9{,}6SiO_2$. $2{,}4B_2O_3$ имеется следующее наблюдение: расплавление ее на черепке требует отсутствия одновременно обжигаемого товара со свинцовыми глазурями (Эйзенлор, Sprechsaal 43, 158) и глазурованного муфеля. Иначе получается непрозрачная глазурь (замутневшая). Исходной свинцовой глазурью, взятой Зегером за образец, удовлетворяющий техническим условиям, и послужившей ему отправным пунктом для выработки бессвинцовых глазурей вышеупомянутого типа, была глазурь Choisy-le-roi состава:

$$RO + 0{,}49Al_2O_3 + 3{,}47SiO_2 + 0{,}32B_2O_3$$
$$RO = (K_2O,\ Na_2O,\ CaO,\ PbO).$$

Для получения ее берутся следующие материалы:

| | | |
|---|---|---|
| Полевой шпат | 12,1 | в. ч. |
| Зенневицкий каолин | 38,85 | „ „ |
| Кварцевый песок | 16,99 | „ „ |
| Мрамор | 7,87 | „ „ |
| Сурик ($Pb_3O_4$) | 21,49 | „ „ |
| Прокаленная бура | 8,16 | „ „ |

Сплавленная из этих материалов глазурь пригодна для черепка фаянса, добытого по черепку для Choisy-le-roi.

Масса черепка должна содержать (в %):

| | |
|---|---|
| Глинистого вещества ($Al_2O_3$. $2SiO_2$. $2H_2O$) | 53,61 |
| Полевого шпата | 9,73 |
| Кварцевого порошка | 36,66 |

[1] Белая масса для фаянса № IIIб.
[2] „ „ „ „ № IIIа.

Для получения такой массы Зегер брал:

| | | |
|---|---|---|
| Эберганской глины | 20,8 | в. ч. |
| Зенневицкого каолина | 55,0 | „ „ |
| Кварца | 14,5 | „ „ |
| Полевого шпата | 9,7 | „ „ |

## 4. Цветные глазури

Окраска глазури, при сохранении ею прозрачности, производится введением в нее какого-либо окисла металла или молекулярно распределенного коллоидального металла, которые в глазури растворимы и окрашивают ее в соответствующий цвет. Пусть исходная глазурь имеет состав:

$$(K_2O.\ Na_2O.\ CaO.\ BaO).\ 9{,}6SiO_2.\ 2{,}4B_2O_3,$$

т. е. баритовая (бесцветная) глазурь.

Приготовим по этому типу окрашенную фритту:

$$\left.\begin{matrix}0{,}5K_2O.\ 0{,}5Na_2O.\ 0{,}5CaO. \\ 0{,}5BaO + 2RO \text{ или } R_2O_3\end{matrix}\right\}\ 9{,}6SiO_2.\ 2{,}4B_2O_3.$$

Фритта получается сплавлением смеси:

| | | |
|---|---|---|
| Калиевой селитры | 50,5 | в. ч. |
| Мрамора | 25,0 | „ „ |
| Углекислого барита | 49,2 | „ „ |
| Кристаллической буры | 95,5 | „ „ |
| „ борной кислоты | 86,8 | „ „ |
| Песка | 288,0 | „ „ |

и окрашенного окисла $\overline{n}$, причем $\overline{n}$ равно:

| | | | |
|---|---|---|---|
| для железной глазурной фритты | 80 | в. ч. | $Fe_2O_3$ |
| „ марганцевой „ „ | 76,4 | „ „ | $Mn_3O_4$ |
| „ никелевой „ „ | 74,8 | „ „ | $NiO$ |
| „ кобальтовой „ „ | 80,4 | „ „ | $Co_3O_4$ |
| „ хромовой „ „ | 76,2 | „ „ | $Cr_2O_3$ |
| „ урановой „ „ | 141,3 | „ „ | $U_3O_4$ |
| „ медной „ „ | 79,4 | „ „ | $CuO$ |

Для золотосодержащей глазури вводится на 1000 ч. бесцветной глазури 1 часть золота в форме кассиевого пурпура.

Для платиносодержащей глазури вводится 1% платины в виде двойной соли хлорной платины и хлористого аммония.

Для иридиевой глазури вводятся 1% иридиевой полутораокиси ($Ir_2O_3$).

Окраски, принимаемые бесцветными баритовыми глазурями по введении в них окрашивающих окислов, значительно отличаются от тех, которые имеют обыкновенные свинцово-глиноземные глазури при равных условиях. Особенно это бросается в глаза в глазурях, содержащих окись марганца, никеля и меди. Окись марганца дает фиолетово-коричневую, окись никеля — серо-коричневую, окись меди — светлоголубую окраску. Между тем обыкновенные свинцовые глазури для фаянса при равных условиях дают красно-коричневую, желто-коричневую и зеленую окраски. Особенно красивые небесно-голубые и турецко-голубые глазури получаются при сильном разбавлении окиси и меди. Для окрашивающих окислов нельзя употреблять их больше 15% по весу глазури, а для урановых — не больше 23,7%; иначе при расплавлении они легко образуют выделения с металлическим рефлексом (отблеском). Приготовленную окрашенную глазурь разбавляют бесцветной основной глазурью в равных весовых частях для получения интенсивного цвета, а в бóльших количествах—для разбавленных цветов. Например:

| | |
|---|---|
| Железная фритта | : бесцветная глазурь |
| 1 ч. | : 1 ч. коричиево-желтая |
| 1 ч. | : 3 ч. цвет слоновой кости |
| 1 ч. | : 5 ч. „ „ „ |
| 1 ч. | : 10 ч. почти бесцветна, заметна только в толстых слоях |
| Марганцовая фритта | : бесцветная глазурь |
| 1 ч. | : 1 ч. темно-фиолетово-коричневая |
| 1 ч. | : 3 ч. фиолетово-коричневая |
| 1 ч. | : 5 ч. фиолетовая |
| 1 ч. | : 10 ч. светлофиолетовая |
| Никелевая фритта | : бесцветная глазурь |
| 1 ч. | : 1 ч. темнокоричиевая |
| 1 ч. | : 3 ч. темнокоричиевая |
| 1 ч. | : 5—10 ч. светло-серо-коричневая |
| Кобальтовая фритта | : бесцветная глазурь |
| 1 ч. | : 1—10 темноголубая, соответственно содержанию кобальта; при ламповом свете серо-голубая. Видима при очень сильном разбавлении |
| Хромовая фритта | : бесцветная глазурь |
| 1 ч. | : 1—5 ч. зеленая, опаковая |
| 1 ч. | : 10 ч. зеленая, несколько прозрачная, видима при очень сильном разбавлении |
| Ураноглазурная фритта | : бесцветная глазурь |
| 1 ч. | : 1—5 ч. желтая с оттенком в зелень |
| 1 ч. | : 10 ч. очень бледножелтая |
| Медноглазурная фритта | : бесцветная глазурь |
| 1 ч. | : 1 ч. голубовато-зеленая |
| 1 ч. | : 3 ч. турецко-голубая [1] |
| 1 ч. | : 5 ч. светло-турецко-голубая |
| 1 ч. | : 10—30 ч. небесно-голубая |

### Золотосодержащая глазурь:

1. Бесцветная глазурь с 0,1% золота в виде золотого пурпура дает темнокоричневый цвет.
2. Бесцветная глазурь с 0,033% золота в виде золотого пурпура дает розовый цвет.
3. Бесцветная глазурь с 0,001% золота дает светлорозовый цвет.

### Платиносодержащая глазурь:

Белая (бесцветная) глазурь с 1—0,1% платины дает агато-серый цвет.
При большом содержании платины — опаковый цвет.
До 0,01 платины — заметно видимый даже в тонких слоях цвет.

### Иридиевосодержащая глазурь:

С 1—0,1% — темносерый, опаковый цвет.
До 0,01% — заметно видимый даже в тонких слоях цвет.

[1] О действии $Al_2O_3$ на цвет турецко-синих глазурей см. гл. VII — исследование Зингера.

Если к бесцветной глазури (исходной) прибавить 10—15% окиси олова, то получают белую опаковую эмаль, которая вполне подходит к свинцово-оловянным эмалям, применяющимся при изготовлении обыкновенного (простого) фаянса.

Смешанные тона получим, если будем брать следующие смеси:

| | | |
|---|---|---|
| 1 часть железной фритты с | 1 частью марганцевой фритты | и 2 частями бесцветной глазури |
| | 1 „ никелевой „ | |
| | 1 „ кобальтовой „ | |
| | 1 „ хромовой „ | |
| | 1 „ урановой „ | |
| | 1 „ медной „ | |
| | 1 „ золотосодержащей фритты | |

Можно брать смеси также и в отношениях

1:1: 2 бесцветной глазури
1:3: 4 „ „
и 1:9:10 „ „

и получать окрашенные фритты разных смешанных тонов.

Для плоских сосудов (тарелок, блюд), которые обжигаются с глазурью в горизонтальном положении, как бесцветные, так и окрашенные глазури можно наносить даже в очень толстых слоях (1—2 *мм*). Но для полых сосудов (например, чашек, мисок и т. д.) глазурь без прибавок, делающих ее более вязкой во время обжига,— нельзя применять; иначе глазури могут стечь. В качестве прибавок используют глину или полевой шпат; причем, глину — вводят в количестве 10—22,2%, а полевой шпат — 15—25%. Конечно, глина должна обжигаться с белым цветом (например, с 61% глинистого вещества и 31% кварца).

В качестве примера изменения глазури можно рекомендовать следующие случаи:

### Серо-зеленая глазурь

Для горизонтального положения:

1 ч. урановой фритты
3 ч. медной „
4 ч. бесцветной глазури.

Для вертикального положения:

1 ч. урановой фритты
3 ч. смеси — 0,85 медной фритты
0,15 полевого шпата
4 ч. смеси — 0,85 бесцветной глазури
0,15 полевого шпата

или

1 ч. урановой фритты
3 ч. смеси — 0,9 медной фритты
0,1 глины
4 ч. смеси — 0,9 бесцветной глазури
0,1 глины

Для рельефа:

1 ч. урановой фритты
3 ч. смеси — 0,75 медной фритты
0,25 полевого шпата
4 ч. смеси — 0,75 бесцветной глазури
0,25 полевого шпата

или

1 ч. урановой фритты
3 ч. смеси — 77,5% медной фритты
22,5% глины
4 ч. смеси — 77,5% бесцветной глазури
22,5% глины

В главе III мы еще раз вернемся к окрашенным свинцовым глазурям. [1]

---

ГЛАВА III

# О СВИНЦОВЫХ ГЛАЗУРЯХ И О ЗАМЕНЕ ИХ ЗЕМЛИСТЫМИ ГЛАЗУРЯМИ

## 1. Сырые свинцовые глазури

Сырые свинцовые глазури отличаются тем, что смесь материалов, составляющих глазурь, наносится на черепок в нефриттованном состоянии. Поэтому для их составления требуются только вещества, нерастворимые в воде, вследствие чего выбор их ограничен. Проф. Пукалл [2] дает как тип для свинцовых сырых глазурей формулу:

$$1{,}8 - 3{,}0SiO_2.0 - 0{,}3Al_2O_3\,RO,$$

где RO (т. е. сумма флюсующих веществ) состоит преимущественно из окиси свинца с небольшим количеством щелочей и еще меньшим количеством щелочных земель. Окись свинца вводится обыкновенно в форме свинцового глета, реже — в виде сурика, в исключительных случаях — как свинцовая руда или свинцовый блеск; щелочи берутся из полевого шпата, а щелочные земли — из карбонатов (углекислых солей). Иногда употребляют также небольшие количества окиси цинка как флюсующего материала. Свинцовые сырые глазури находят применение для всех родов глиняного товара, специально для глазурованного кирпича, черепицы, терракоты, горшечного товара и печных кафелей (изразцов). Сильно пористый черепок глиняного товара большей частью обусловливает трещинообразование в глазури, причем этот недостаток только в редких случаях может быть устранен. [3] Но до известной степени мы можем противодействовать трещинообразованию, путем уплотнения черепка (прибавляя, если возможно, мела даже до 30%) или повышения содержания глинозема в глазури (которое должно однако доходить только до такого количества, чтобы глазурь при окончательном обжиге оставалась гладкой).

Уплотнение черепка известью допустимо лишь частично для ангобы или полива (т. е. для того верхнего слоя, который покрывает цвет собственно черепка), потому что свойства самого черепка вследствие прибавления извести сильно изменяются; так, например, печные кафели могут приобрести такую твердость, что они потом трудно поддаются механической обработке или, наоборот, черепица при большой добавке извести может существенно понизить свою прочность, требующуюся для противодействия атмосферным влияниям.

---

[1] О цветных вариациях металлич. окисей, вводимых в состав основных глазурей, профриттованных при t° от 1 000 до 1 100° Ц [Keramos 6 (9), 1927, 343—345, статья Anon].

[2] В. Пукалл. Керамические расчеты. Перевод с нем., 2-е изд., 1935 г., стр. 82 и далее.

[3] О бестрещиноватости горшечных изделий см. Keram. Rundschau, 1928, стр. 633 (№№ 33, 36, 37 и 38), статью проф. Céza Jakó. Меры к уменьшению трещиноватости глазури. Изложенные в статье предложения Jakó повторяют сказанное Пукаллом.

Для горшечного товара предпочитают повышение глинозема в глазурной массе, потому что образованием двойных глиноземных силикатов повышается сопротивляемость стекла (глазури) действию кислот (что необходимо для охраны здоровья потребителя). Температура гладкого обжига ниже приводимых глазурей — приблизительно около 950° Ц соответственно конусу SK — 010 или температуре плавления серебра.

В зегеровских формулах содержание кремнезема указывается частично ниже, чем это соответствует вышеупомянутому типу; при этом надо принять во внимание то обстоятельство, что свинцовые сырые глазури данного состава (т. е. с высоким содержанием свинца и с низким содержанием глинозема) всегда выбирают непосредственно из черепка значительное количество $SiO_2$, вследствие чего их состав существенно изменяется; после расплавления они начинают подходить к упомянутому типу, и стекло приобретает требуемую нерастворимость в разбавленных кислотах, а также сопротивляемость атмосферным влияниям.

Одна из глазурей, применяемых для глиняного товара, соответствует формуле Зегера:

1. $$\left.\begin{matrix} 0{,}9\ PbO \\ 0{,}1\ K_2O \end{matrix}\right\}\ 0{,}1\ Al_2O_3 \cdot 1{,}5SiO_2$$

Для приготовления ее берется смесь:

| | | |
|---|---|---|
| Свинцового глета . . . . . . . . . . . . . . | 200,7 | в. ч. |
| Полевого шпата . . . . . . . . . . . . . . . | 55,6 | „ „ |
| Гогенбокского песка . . . . . . . . . . . | 54,0 | „ „ |

(Гогенбокский песок содержит до 98% кремнезема.)

Эта глазурь дает красивое, блестящее зеркало, почти бесцветна и в смеси с металлическими окислами образует красивые краски; 8—10% рутила сообщают поверхности матовость.

Красивые глубокие тона с металлическим блеском получаются в результате введения следующих металлических окислов (в %):

| | |
|---|---|
| a) окиси меди . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 7,5 |
| „ марганца . . . . . . . . . . . . . . . . | 7,5 |
| b) окиси меди . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 6 |
| перекиси марганца . . . . . . . . . . . . . | 3 |
| окиси кобальта . . . . . . . . . . . . . . . | 5 |
| c) перекиси марганца . . . . . . . . . . . . . | 3 |
| окиси кобальта . . . . . . . . . . . . . . . | 3 |
| d) перекиси марганца . . . . . . . . . . . . . | 6 |

(темнокоричн. с люстром).

Для того чтобы уменьшить трещинообразование на пористом черепке глиняного товара, содержание глинозема может быть поднято в зегеровской формуле до 0,16 мол., причем плавкость глазури не особенно страдает (повышается).

В глазури формулы:

2. $$\left.\begin{matrix} 0{,}95\ PbO \\ 0{,}05\ K_2O \end{matrix}\right\}\ 0{,}5Al_2O_3 \cdot 1{,}3SiO_2,$$

полученной из смеси:

| | | |
|---|---|---|
| Свинцового глета . . . . . . . . . . . . . . | 211,8 | в. ч. |
| Полевого шпата . . . . . . . . . . . . . . . | 27,8 | „ „ |
| Гогенбокского песка . . . . . . . . . . . | 60,0 | „ „ |
| Всего . . . . | 299,6 | в. ч. |

после прибавления 6% окиси марганца и 0,6% гидроокиси хрома наблюдается образование кристаллических звездочек; 2% окиси меди, 8% окиси цинка и 3% окиси сурьмы способствуют появлению зеленой окраски при рубчатой глазурной поверхности.

Шамотный черепок, состоящий из 2 ч. сырой бунцлавской глины и 1 ч. обожженного черепка, хорошо покрывается сырой глазурью состава:

$$PbO \cdot 0{,}09\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2,$$

Берем глазурь, получаемую из смеси:

| | |
|---|---|
| Свинцового глета | 223,0 в. ч. |
| Цетлицкого каолина | 23,2 „ „ |
| Гогенбокского песка | 109,2 „ „ |
| Всего | 355,4 в. ч. |

Само собой понятно, что эта глазурь годится также для любого другого черепка; 2% окиси урана и 4% окиси кобальта, прибавленные к глазури, сообщают ей глубокую черную окраску.

Сырая глазурь формулы:

4. $$\left.\begin{matrix} 0{,}9\,PbO \\ 0{,}1\,K_2O \end{matrix}\right\} 0{,}1\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2,$$

составленная из смеси:

| | |
|---|---|
| Свинцового глета | 200,7 в. ч. |
| Полевого шпата | 55,6 „ „ |
| Гогенбокского песка | 84,0 „ „ |
| Всего | 340,3 в. ч. |

после прибавления 20% цинккраски (гвоздичной краски) дает блестящую глубококрасную глазурь; прибавка 4% окиси урана вызывает желто-красное окрашивание; 3% окиси сурьмы вызывают интенсивное желтое окрашивание, между тем как глазурь по прибавлении 3% окиси марганца окрашивается в глубокий красно-коричневый тон; 8% рутила с 2% окиси меди окрашивают в светлозеленый цвет с матовой поверхностью.

Особенно рекомендуются глазури состава:

5a. $$1{,}5\,SiO_2 \cdot 0{,}25\,Al_2O_3 \left\{\begin{matrix} 0{,}7\,PbO, \\ 0{,}3\,CaO, \end{matrix}\right.$$

полученная из смеси:

| | |
|---|---|
| Глета | 156,1 в. ч. |
| Мела | 30,0 „ „ |
| Цетлицкого каолина | 64,5 „ „ |
| Гогенбокского песка | 60,0 „ „ |
| Всего | 310,6 в. ч. |

5b. $$\left.\begin{matrix} 0{,}8\,PbO \\ 0{,}2\,CaO \end{matrix}\right\} 0{,}1\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$$

полученнная из смеси:

| | |
|---|---|
| Глета | 178,4 в. ч. |
| Мела | 20,0 „ „ |
| Цетлицкого каолина | 25,8 „ „ |
| Гогенбокского песка | 108,0 „ „ |
| Всего | 332,2 в. ч. |

Глазурь формулы:

6. $$2\,SiO_2 \cdot 0{,}2\,Al_2O_3 \left\{\begin{matrix} 0{,}8\,PbO \\ 0{,}2\,K_2O \end{matrix}\right.$$

полученная из смеси:

| | |
|---|---|
| Глета | 178,4 в. ч. |
| Полевого шпата | 111,2 „ „ |
| Гогенбокского песка | 148,0 „ „ |
| Всего | 437,6 в. ч. |

дает с 3,5% окиси урана и 2% углекислого никеля серовато-зеленую глазурь с кристаллическими выделениями.

В качестве основной глазури для особо блестящих кафельных глазурей может быть взята по формуле Зегера следующая:

7. $\left.\begin{matrix} 0{,}85\,PbO \\ 0{,}10\,ZnO \\ 0{,}05\,K_2O \end{matrix}\right\}$ $0{,}2\,Al_2O_3 \cdot 1{,}5\,SiO_2$,

полученная из смеси:

| | |
|---|---|
| Свинцового глета | 189,55 в. ч. |
| Окиси цинка | 8,10 „ „ |
| Полевого шпата | 27,80 „ „ |
| Цетлицкого каолина | 38,70 „ „ |
| Гогенбокского песка | 69,00 „ „ |
| Всего | 333,15 в. ч. |

Для горшечного товара (посуды) очень употребительна крамеровская глазурь состава:

8. $PbO \cdot 0{,}25\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$,

полученная из смеси:

| | |
|---|---|
| Свинцового глета | 223,0 в. ч. |
| Цетлицкого каолина | 64,5 „ „ |
| Гогенбокского песка | 90,0 „ „ |
| Всего | 377,5 в. ч. |

Если обжиг с ней прошел нормально, то она очень мало чувствительна к 4% уксусной кислоты и на многих черепках не дает трещин, особенно после прибавления 10—15% рутила; благодаря этому цвет черепка вполне скрадывается. Прибавление только 4% окиси олова делает глазурь опаковой.

Очень красивые кафельные глазури с матовой поверхностью дает глазурь:

9. $\left.\begin{matrix} 0{,}8\,PbO \\ 0{,}15\,CaO \\ 0{,}05\,K_2O \end{matrix}\right\}$ $0{,}05\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$,

приготовленная из смеси:

| | |
|---|---|
| Свинцового глета | 178,4 в. ч. |
| Мрамора | 16,0 „ „ |
| Полевого шпата | 27,0 „ „ |
| Гогенбокского песка | 102,0 „ „ |
| Всего | 323,4 в. ч. |

Эта глазурь окрашивается по прибавлении:

а) 8% рутила, 2% окиси цинка — в желто-серый цвет

б) 0,4% окиси кобальта, 1,2% „ марганца, 2,0% гвоздичной краски — в темнофиолетовый цвет

в) 4,0% окиси железа
0,6% „ хрома } в зелено-коричневый цвет

г) 8,0% рутила
2,0% окиси цинка
0,1% „ кобальта } в светлосерый матовый цвет

д) 8% рутила
2% окиси цинка
1% „ железа } в матовый желто-коричневый цвет

е) 8% рутила
2% окиси цинка
0,6% „ марганца } в темнокоричневый матовый цвет

Необыкновенно тонкую сетку трещин на черепке (из бунцлавской глины) дает глазурь формулы:

10. $\left.\begin{matrix} 0{,}88\,PbO \\ 0{,}12\,K_2O \end{matrix}\right\} 0{,}12\,Al_2O_3 \cdot 2{,}4\,SiO_2$,

полученная из смеси:

| | | |
|---|---|---|
| Свинцового глета | 196,2 | в. ч. |
| Полевого шпата | 66,7 | „ „ |
| Гогенбокского песка | 100,2 | „ „ |
| Всего | 363,1 | в. ч. |

Поэтому она является очень пригодной для горшечной посуды, как содержащей значительное количество $SiO_2$.

Меньше склонности к трещинообразованию обнаружила глазурь состава:

11. $PbO \cdot 0{,}27\,Al_2O_3 \cdot 1{,}86\,SiO_2$,

полученная из смеси:

| | | |
|---|---|---|
| Свинцового глета | 223,0 | в. ч. |
| Цетлицкого каолина | 69,7 | „ „ |
| Гогенбокского песка | 79,2 | „ „ |
| Всего | 371,9 | в. ч. |

После прибавки 3,5% окиси цинка и 1% молибденовой кислоты можно получить красивое светложелтое окрашенное стекло.

Подобное же отношение обнаруживает глазурь формулы:

12. $\left.\begin{matrix} 0{,}98\,PbO \\ 0{,}02\,CaO \end{matrix}\right\} 0{,}22\,Al_2O_3 \cdot 2{,}44\,SiO_2$,

полученная из смеси:

| | | |
|---|---|---|
| Свинцового глета | 218,5 | в. ч. |
| Мрамора | 2,0 | „ „ |
| Цетлицкого каолина | 56,0 | „ „ |
| Гогенбокского песка | 120,0 | „ „ |
| Всего | 396,5 | в. ч. |

Глазурь эта оставалась без трещин на черепке, содержащем до 40% шамота из лоссенской глины, с ангобовым слоем из 51 в. ч. уллерсдорфской глины, 28 в. ч. мейссенской глины с 23 в. ч. мела. Только в тех местах, где глазурь лежала слишком плотно, появились тонкие трещины. Вместе с 2% окиси олова ($SnO_2$), 6% рутила и 2% окиси кобальта эта глазурь давала опаковый серо-голубой цвет.

Розово-красная глазурь получалась путем прибавления 20% гвоздичной краски к основной глазури формулы:

13. $\left.\begin{matrix} 0{,}9\,PbO \\ 0{,}1\,MgO \end{matrix}\right\} 0{,}15\,Al_2O_3 \cdot 2{,}5\,SiO_2$,

полученной из смеси:

| | | |
|---|---|---|
| Свинцового глета | 200,7 | в. ч. |
| Магнезита | 8,4 | „ „ |
| Цетлицкого каолина | 38,7 | „ „ |
| Гогенбокского песка | 132,0 | „ „ |
| Всего | 379,8 | в. ч. |

На кафельных черепках хорошо держалась (без появления трещин в течение 12 недель) основная глазурь формулы:

14. $\left.\begin{matrix}0{,}9\ PbO\\ 0{,}03\ MgO\\ 0{,}02\ BaO\\ 0{,}05\ K_2O\end{matrix}\right\}\ 0{,}15\ Al_2O_3\cdot 2{,}3\ SiO_2$,

полученная из смеси:

| | | |
|---|---|---|
| Свинцового глета | 200,7 | в. ч. |
| Магнезита ($MgCO_3$) | 2,5 | „ „ |
| Витерита ($BaCO_3$) | 3,9 | „ „ |
| Полевого шпата | 27,8 | „ „ |
| Цетлицкого каолина | 25,8 | „ „ |
| Гогенбокского песка | 108,0 | „ „ |
| Всего | 368,7 | в. ч. |

Поразительно красивые окраски получаются с основной глазурью формулы:

15. $\left.\begin{matrix}0{,}85\ PbO\\ 0{,}10\ K_2O\\ 0{,}05\ CaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}25\ Al_2O_3\cdot 1{,}9\ SiO_2$,

полученной из смеси:

| | | |
|---|---|---|
| Свинцового глета | 189,55 | в. ч. |
| Полевого шпата | 55,60 | „ „ |
| Мрамора | 6,0 | „ „ |
| Цетлицкого каолина | 38,7 | „ „ |
| Гогенбокского песка | 48,0 | „ „ |
| Всего | 387,85 | в. ч. |

Примесь 10% окиси железа дает красивый опаковый глубококрасный цвет.

Глазурь формулы:

16. $\left.\begin{matrix}0{,}79\ PbO\\ 0{,}14\ K_2O\\ 0{,}07\ BaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}14\ Al_2O_3\cdot 2{,}3\ SiO_2$,

полученная из смеси:

| | | |
|---|---|---|
| Свинцового глета | 176,2 | в. ч. |
| Полевого шпата | 77,8 | „ „ |
| Витерита | 13,8 | „ „ |
| Гогенбокского песка | 87,6 | „ „ |
| Всего | 355,4 | в. ч. |

дает с 2% окиси меди красивый зеленый цвет.

## 2. Фриттованные глазури [1]

Эмалевая глазурь для кафельного товара формулы:

17. $\left.\begin{matrix}0{,}839\ PbO\\ 0{,}135\ K_2O\\ 0{,}025\ MgO\end{matrix}\right\}\ \begin{matrix}0{,}224\ Al_2O_3\\ 0{,}035\ Fe_2O_3\end{matrix}\ \left\{\begin{matrix}3{,}9\ SiO_2\\ 0{,}34\ SnO_2\end{matrix}\right.$

[1] Так называются глазури, сплавленные перед употреблением в стекло. Сплавление производится в тиглях, в капсюлях или на поду особого устройства пламенных печей. Первым предложил такой способ употребления свинцовых глазурей Bastenaire Daudenart (L'art de fabriquer la poterie commune, 1835 г.); он указал на этот способ как на средство предупреждения опасности отравления; он же рекомендовал прибавление буры для получения необходимой плавкости глазури.

приготовляется из смеси:

| | | |
|---|---|---|
| Кальцины | 238,3 | в. ч. |
| Селитры | 8,1 | „ „ |
| Полевого шпата | 55,6 | „ „ |
| Цетлицкого каолина | 31,0 | „ „ |
| Магнезита | 1,7 | „ „ |
| Окиси железа | 4,8 | „ „ |
| Гогенбокского песка | 183,6 | „ „ |
| Всего | 523,1 | в. ч. |
| Добавка 10% поваренной соли | 52,3 | в. ч. |
| Итого | 575,4 | в. ч. |

Эта смесь фриттуется, потому что в сыром виде применять ее нельзя, так как в состав смеси входят растворимые в воде составные части; после же фриттования они становятся нерастворимыми в воде. Эта фритта обладает необыкновенной кроющей способностью и даже на фаянсовых черепках, содержащих до 25% углекислой извести, остается без трещин в течение продолжительного времени. Глазурь плавится при температуре плавления серебра гладко и блестяще, без всякого стекания. Требуемая для состава кальцина получается обжиганием до золы смеси 1 в. ч. олова и 4,33 в. ч. свинца. Тонко измолотая фритта наносится на обожженный черепок. Каолин можно заменить жирной глиной (конечно, из расчета по формуле), причем ее нужно не вводить в фритту, а прибавлять к фритте из остальных составных частей при мельничном помоле. Для нейтрализации щелочной реакции фритты к водной эмульсии можно прибавить немного азотной кислоты.

Можно рекомендовать сплавленную глазурь формулы Зегера:

18. $\left.\begin{matrix} 0{,}45\ PbO \\ 0{,}15\ K_2O \\ 0{,}40\ Na_2O \end{matrix}\right\}\ 0{,}15\ Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix} 3\ SiO_2 \\ 0{,}5\ SnO_2, \end{matrix}\right.$

полученную из смеси:

| | | |
|---|---|---|
| Селитры ($KNO_3$) | 20,2 | в. ч. |
| Полевого шпата | 27,8 | „ „ |
| Соды кальцинированной | 42,4 | „ „ |
| Цетлицкого каолина | 25,8 | „ „ |
| Гогенбокского песка | 150,0 | „ „ |
| Кальцины | 175,35 | „ „ |
| Всего | 441,55 | в. ч. |

Кальцина получается здесь от обжигания до золы смеси 1 в. ч. олова и 1,58 в. ч. свинца. Эта эмалевая глазурь наносится на черепки, менее богатые известью, а также на черепки из высокообожженной бунцлавской глины.

Магнезиальная плавкая глазурь с меньшим содержанием олова, чем глазурь № 2, соответствует формуле:

19. $\left.\begin{matrix} 0{,}5\ PbO \\ 0{,}2\ Na_2O \\ 0{,}2\ K_2O \\ 0{,}1\ MgO \end{matrix}\right\}\ 0{,}15\ Al_2O_3 \cdot \begin{matrix} 3\ SiO_2 \\ 0{,}4\ SnO_2. \end{matrix}$

Получается она из смеси:

| | | |
|---|---|---|
| Полевого шпата | 83,4 | в. ч. |
| Соды кальцинированной | 21,2 | „ „ |
| Селитры ($KNO_3$) | 10.1 | „ „ |
| Магнезита | 8,4 | „ „ |
| Кальцины (зола из 1 в. ч. олова и 2,2 — свинца) | 171,5 | „ „ |
| Гогенбокского песка | 126,0 | „ „ |
| Всего | 420,6 | в. ч. |

Эта глазурная фритта отличается не только выдающейся кроющей способностью, но также и особой вязкостью. Поэтому она применяется как эмаль на тонком каменном товаре. Эмаль ложится без трещин на бисквитном черепке. Она плавится при 950° Ц.

Богатая глиноземом фритта формулы:

20. $$\left.\begin{matrix} 0{,}5\ PbO \\ 0{,}3\ K_2O \\ 0{,}2\ Na_2O \end{matrix}\right\} 0{,}3\ Al_2O_3 \left\{\begin{matrix} 3{,}6\ SiO_2 \\ 0{,}5\ SnO_2, \end{matrix}\right.$$

приготовляется из смеси:

| | | |
|---|---|---|
| Цетлицкого каолина | 25,8 | в. ч. |
| Селитры ($KNO_3$) | 20,2 | „ „ |
| Полевого шпата | 112,2 | „ „ |
| Соды | 21,2 | „ „ |
| Кальцины (зола из 1 ч. Sn и 1,75 ч. Pb) | 186,5 | „ „ |
| Гогенбокского песка | 132,0 | „ „ |
| Всего | 497,9 | в. ч. |

Эта фритта заслуживает внимания (помимо тех преимуществ, которые делают ее особенно пригодной для белого товара с надглазурными красками) потому, что она дает замечательные окрашивания с соответственными окислами.

В противоположность многим другим фаянсовым глазурям, которые после прибавления окиси меди обыкновенно вскипают, она давала с 6% окиси меди вполне гладкую турецко-зеленую глазурь поразительной красоты. Многократно разбавленная бесцветной фриттой она давала роскошную светлозеленую глазурь, которая иногда обнаруживала склонность к вскипанию. Окрашенные таким же образом фритты всевозможных оттенков при прямом прибавлении металлических окислов к глазури никогда не могут быть получены, так как распределение окрашивающего вещества по методу разбавления гораздо совершеннее, чем при прямом введении окрашивающего окисла:

а) из сурьмяной фритты, содержащей 12% окиси сурьмы, которая сильно вскипала, получена была матовожелтая глазурь с 1% $Fe_2O_3$, причем характерное вскипание для многих сурьмяных глазурей также уменьшается;

б) хромовая фритта, разбавленная до 1% окиси хрома, давала роскошную желто-зеленую глазурь;

в) кобальтовая фритта, разбавленная до 2% CoO, давала красивую пятнистую серо-голубую глазурь;

г) никелевая фритта, приведенная к 4% содержания NiO, показывала светлосерую окраску;

д) фритта, содержащая 4% окиси урана, давала красивый тон слоновой кости;

е) смесь фритты, содержащей 1% $Cr_2O_3$, с фриттой, содержащей 2% окиси железа (в равных частях) окрашивалась в светлооливково-зеленый тон;

ж) смесь двух фритт (каждая с 2,5% содержания окиси урана и 2,6% углекислого никеля в отношении 1:1) впадала в мышино-серый цвет.

Смесь фритт с содержанием (в %):

| | |
|---|---|
| Окиси меди | 1,3 |
| „ кобальта | 2,5 |
| „ сурьмы | 1,3 |

(в равных частях) давала роскошный светло-голубой сплав с темными голубыми пятнами;

з) фритты, содержащие каждая 2,5% окиси хрома и 5% гидроокиси

марганца, смешанные в разных частях друг с другом, давали темную шоколадно-коричневую окрашенную глазурь;

и) фритта с 20% окиси железа, нанесенная на черепок, давала интенсивное красно-коричневое окрашивание, причем на коричневом основном тоне появлялись светлые пятна в виде островков.

Наконец упомянем фритту состава:

21. $\left.\begin{matrix} 0{,}7\,PbO \\ 0{,}15\,Na_2O \\ 0{,}15\,K_2O \end{matrix}\right\}\ 0{,}15\,Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix} 3{,}0\,SiO_2 \\ 0{,}35\,SnO_2, \end{matrix}\right.$

полученную из смеси:

| | | |
|---|---|---|
| Селитры | 20,2 | в. ч. |
| Полевого шпата | 27,8 | „ „ |
| Соды кальциированной | 15,9 | „ „ |
| Кальцины | 208,6 | „ „ |
| Гогенбокского песка | 150,0 | „ „ |
| Цетлицкого каолина | 25,8 | „ „ |
| Всего | 448,3 | в. ч. |

Эта фритта, содержащая 10% гидрата окиси марганца, при разбавлении до 1% содержания окиси марганца давала вполне гладко стекающую глазурь при 950° Ц, окрашенную в серо-коричневый тон и отличающуюся тем, что большая часть марганцевых фритт (вследствие образования различных степеней окисления марганца) дает на огне вскипание.

Смеси этой фритты с 10% окиси кобальта и 20% окиси железа (приготовленных каждая в отдельности) давали глубокочерные глазури.

Фритта с 10% окиси меди и фритта с 10% окиси хрома давали более или менее светлозеленый цвет с темнозелеными пятнами, смотря по тому, доминировала ли в смеси окись меди или окись хрома.

Получение окрашенных надглазурных фритт производится, как выше уже сказано, сплавлением бесцветной фритты с требуемым количеством (5—20%) различных металлических окислов, смешиванием их и разбавлением бесцветной фриттой до желательного тона. Эти окрашенные фритты при незначительном прибавлении (5—10%) жирной (например, мейсенской) глины делаются пригодными для использования в живописи по черепку и тогда без особого труда наносятся на сырую, также с 10% жирной глины подготовленную глазурь. Глазурь и цветное раскрашивание при этом идут тотчас в обжиг. Нельзя не упомянуть также о том, что добиться получения красивого глубокого пурпурового тона удается путем прибавления 15% гвоздичной краски состава:

$$1{,}00\,CaO.\ \ 0{,}8\,SnO_2.\ \ 0{,}24\,SiO_2$$

($Cr_2O_3$ не принимается во внимание) к смеси 3 в. ч. фритты для фаянса формулы:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}55\,PbO \\ 0{,}15\,Na_2O \\ 0{,}30\,CaO \end{matrix}\right\}\ 0{,}3\,B_2O_3.\ \ 1{,}8\,SiO_2$$

и 1 в. ч. плавленной фритты формулы:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}86\,PbO \\ 0{,}14\,K_2O \end{matrix}\right\}\ 0{,}22\,Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix} 3{,}9\,SiO_2 \\ 0{,}34\,SnO_2. \end{matrix}\right.$$

Для получения гвоздичной краски упомянутого состава приготовляют сначала смесь состава по формуле:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}95\,CaO \\ 0{,}05\,K_2O \end{matrix}\right\}\ 0{,}05\,Cr_2O_3.\ \ 1{,}8\,SnO_2.$$

Затем ее обжигают при температуре SK 7 (т. е. 1230°). К полученной фритте, окрашенной в темнорозовый цвет, прибавляют 10% песка и 40% мрамора и смесь снова прокаливают при конусе 7 (1230°). Эта гвоздичная краска с глазурью формулы:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}55\,PbO \\ 0{,}15\,Na_2O \\ 0{,}30\,CaO \end{matrix}\right\} 0{,}3\,B_2O_3,\ 1{,}8\,SiO_2$$

дает темнокарминную глазурь. О применении этой гвоздичной краски для окрашивания эмалевидного товара см. выше.

Введение $Cr_2O_3$ в основу производится прибавлением 2—3% (относительно смеси) калиевого хромпика. Так для приготовления вышеупомянутой гвоздичной краски отвешивают для основы

| | |
|---|---|
| Окиси олова ($SnO_2$) . . . . . . . | 270 в. ч. |
| Мрамора . . . . . . . . . . . . | 95 „ „ |
| | 365 в. ч. |

Затем приготовляют растворы хромпика ($K_2Cr_2O_7$) в количестве 8—10 в. ч. в 100 в. ч. воды; 365 в. ч. упомянутой основы обливают этим раствором, высушивают, растирают в порошок и обжигают при SK 7 (1230°). После прокаливания окрашенное тело отмывают от избытка хромпика до исчезновения желто-окрашенного раствора непрореагировавшего хромпика. Затем полученную гвоздичную краску растирают с 10% песка и 40% мрамора и еще раз прокаливают при температуре SK 7 (1230°).[1]

Мы подробно остановились на свинцовых глазурях как сырых, так и фриттованных, имеющих значение для простого глиняного товара, терракоты, изразцов и т. д.

Что же касается фаянса высокого качества, используемого для изготовления столовой посуды, то вопрос о применении свинцовых глазурей гораздо сложнее; свинец, как известно, ядовит и, следовательно, вреден для здоровья рабочих и потребителей этой посуды. Замена свинцовых глазурей бессвинцовыми, так называемыми землистыми глазурями,—не так проста, как это кажется на первый взгляд. Не касаясь уже того, что свинцовые глазури на черепке фаянса дают блестящее красивое зеркало и более легкоплавки, чем землистые глазури, очень важно их отношение к подглазурным краскам. Необходимо, чтобы на последние не действовала глазурь и чтобы сохранялись контуры рисунка под глазурью; этому требованию не удовлетворяют полностью бессвинцовые глазури.

Вопрос о ядовитости свинцовых глазурей был исследован немецкими учеными и освещен всесторонне. Далее мною приведены примеры свинцовых флюсов для надглазурных красок, которые найдены неядовитыми (Ed. Berdel, Sprechsaal, 1905, стр. 299, 393):

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. | $0{,}30Na_2O$ $0{,}20K_2O$ $0{,}50PbO$ | $0{,}15Al_2O_3$ | $2{,}55SiO_2$ $0{,}45B_2O_3$ | Температура плавления их при SK 0,22—0,20 |
| 2. | $0{,}20Na_2O$ $0{,}30K_2O$ $0{,}50PbO$ | $0{,}15Al_2O_3$ | $2{,}55SiO_2$ $0{,}45B_2O_3$ | |
| 3. | $0{,}15Na_2O$ $0{,}15K_2O$ $0{,}70PbO$ | $0{,}15Al_2O_3$ | $2{,}45SiO_2$ $0{,}45B_2O_3$ | около SK 0,22—0,20 |
| 4. | $0{,}8PbO$ $0{,}2BaO$ | $0{,}15Al_2O_3$ | $2{,}5SiO_2$ $0{,}4B_2O_3$ | температура плавления около SK—015 |

[1] Рецепты глазурей с № 1 по № 21 взяты из статьи Berge, Sprechsaal, 1912, №№ 1—3.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 5. | $0{,}9PbO$<br>$0{,}1BaO$ | $0{,}15Al_2O_3$ | $2{,}5SiO_2$<br>$0{,}4B_2O_3$ | температура плавления около SK—015 |
| 6. | $0{,}85PbO$<br>$0{,}15BaO$ | $0{,}05Al_2O_3$ | $3{,}05SiO_2$<br>$0{,}40B_2O_3$ | температура плавления около SK—05 |
| 7. | $0{,}9PbO$<br>$0{,}1BaO$ | $0{,}05Al_2O_3$ | $3{,}05SiO_2$<br>$0{,}40B_2O_3$ | температура плавления около SK—05 |
| 8. | $0{,}1Na_2O$<br>$0{,}15K_2O$<br>$0{,}75PbO$ | $0{,}15Al_2O_3$ | $2{,}5SiO_2$<br>$0{,}4B_2O_3$ | температура плавления около SK—020 |

Эти флюсы вследствие своей легкоплавкости рекомендуются для муфельных красок. [1]

Исследование на ядовитость производилось следующим образом: покрытый глазурью черепок (посуда) кипятился с 4% уксусной кислотой; после получасового кипячения раствор обрабатывался сероводородом, причем последний не обнаруживал присутствия свинца. Таким простым приемом исследования в последнее время не ограничиваются и предъявляют более строгие требования, а именно: приготовленную сплавленную или фриттованную глазурь измельчают в тонкий порошок и уже последний подвергают действию 0,25% соляной кислоты, 0,05% соляной кислоты и 1% уксусной кислоты (без нагревания, причем оставляют порошок настаиваться с жидкостью; последнюю часто взбалтывают).

При такой пробе все свинцовые глазури оказались в большей или меньшей степени растворимыми, т. е. переводят в раствор свинец; глазури, отдающие в раствор 0,25% HCl около 2% свинца, считаются удовлетворительными в санитарном отношении (Sprechsaal, 1906, стр. 1152).

Исследование должно производиться не только с точки зрения ядовитости глазури, но и в других отношениях, а именно:

1. Относительно растворимости свинцовых глазурей при обработке их упомянутыми реактивами (о чем уже говорилось).

2. Возможности замены свинца другими составными частями (щелочноземельными металлами), причем такие глазури должны удовлетворять следующим требованиям:

а) температура обжига с глазурью не должна быть выше зегеровского конуса 2 (1170°),

б) блестящее зеркало,

в) прозрачность бесцветной глазури,

г) достаточная нечувствительность глазури к подглазурным краскам (декорированию),

д) отсутствие трещин.

В качестве примера привожу два случая из исследования Грейфенгагена, причем глазурь наносилась на черепок из твердого фаянса (т. е. содержащего полевой шпат).

Глазурь состава (А):

| | | |
|---|---|---|
| $0{,}06K_2O$<br>$0{,}17Na_2O$<br>$0{,}44CaO$<br>$0{,}33PbO$ | $0{,}33Al_2O_3$ | $2{,}67SiO_2$<br>$0{,}33B_2O_3$ |

[1] См. главу IV.

удовлетворяла всем требованиям:

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Плавкость | Блеск | Прозрачность | Отношение к подглаз. краскам | Трещины | Цена на 100 *кг* готовой глазури | Растворимость свинца |
| Хорошо плавится | Блестящее зеркало | Прозрачна вполне | Не действует на них | Отсутствуют | 13,54 мар. | в 0,25% HCl —1,45%; в 0,05% HCl —0,67%; в 1% укс. к. —0,45%; |

Глазурь состава

$$\left.\begin{array}{l}0{,}11K_2O\\0{,}22Na_2O\\0{,}33CaO\\0{,}22BaO\\0{,}11PbO\end{array}\right\}\ 0{,}33Al_2O_3\left\{\begin{array}{l}2{,}67SiO_2\\0{,}33B_2O_3\end{array}\right.$$

оказалась удовлетворительной по пунктам 1, 3, 4, 5, но по пункту 2-му отмечалось блестящее зеркало с незначительной волнистостью и отдельные матовые места; цена за 100 *кг* сплавленной глазури — 13,22 марки; по пункту 7-му она была лучше глазури А:

в 0,25% HCl . . . . . . . . . . растворяется 0,25% свинца;
„ 0,05% HCl . . . . . . . . . „ — „
„ 1% уксусной кислоты . . . „ 0,32% „

Грейфенгаген, изменял количества оснований в основной формуле А, с целью уменьшения окиси свинца и замены его другими основаниями (частично или всецело), а также изменял количества $Al_2O_3$ и $B_2O_3$, в направлении их уменьшения; однако он не получил удовлетворительного решения в отношении всех условий выдвинутых им; но, главное, во многих случаях полученные глазури действовали на подглазурные краски, растворяя их, или давали глазури с трещинами. Таким образом вопрос о замене свинцовых глазурей землистыми оказывается не таким простым при всестороннем освещении их применения к керамике фаянсового дела.[1]

Эйзенлор (Sprechsaal 1910, стр. 152) указывает на глазурь состава:

$$\left.\begin{array}{l}0{,}05BaO\\0{,}25CaO\\0{,}25MgO\\0{,}225K_2O\\0{,}225Na_2O\end{array}\right\}\ 0{,}55Al_2O_3\left\{\begin{array}{l}3{,}28SiO_2\\1{,}14B_2O_3\end{array}\right.$$

приготовленную сплавлением смеси, состоящей из 25 *г* углекислого кальция (мрамора), 9,85 *г* углекислого бария, 21 *г* магнезита ($MgCO_3$) 85,6 *г* буры,

[1] Более поздняя литература по вопросам ядовитости свинцовых глазурей и замены их бессвинцовыми: Sprechsaal 1920, № 39, статью д-ра Petriek'a, Die Bleifrage in der Keramischen Industrie; журнал „Керамика и стекло", № 6, 1929 г., стр. 221; статья Туманова С. Г., „Керамика и стекло" 1929 г., стр. 477: „К вопросу о снижении вредности свинцовых фаянсовых глазурей применением метода раздельных фритт". Из этих предложений по целесообразности заслуживают внимания мысли, высказанные д-ром Петриком и Тумановым.

Сагалатов В. В. в своей работе „К вопросу о замене свинцовых глазурей бессвинцовыми" разбирает предложение Петрика о комбинировании фритт для уменьшения их вредности для здоровья рабочих и находит, что это не разрешает вопроса в целом. Сагалатов забывает, что Петрик, предлагая свой способ, говорит, что он не дает безусловно безвредной глазури, а лишь значительно повышает стойкость фаянсовых глазурей в отношении слабо разведенных кислот и, тем самым, резко сокращает их вредность.

120 г цетлицкого каолина, 130,8 г кварц. песка, 86 г борной кислоты и 31 г углекислого калия; при помоле на 379,0 г фритты нужно прибавить 21,9 г цетлицкого каолина.

К вопросу о замене свинцовых глазурей землистыми мы вернемся в главе VIII (доклад инж. Зубчанинова и другие работы).

Температура деформации глазури SK 9 (т. е. 1280°). Глазурь отличается особенным блеском и годна для изделий как из кафельной глины, так и для твердого фаянса и каменного товара; при этом кафельная глина состоит из:

| | (В %) |
|---|---|
| Глинистого вещества | 34,94 |
| Углекислой извести | 19,66 |
| Остатка | 45,40 |

Температура обжига глины с 20% обожженной глины того же происхождения около SK 9 (1280°).

Масса твердого фаянса из:

| | (В %) |
|---|---|
| Глинистого вещества | 42 |
| Кварца | 48 |
| Полевого шпата | 10 |

Температура первого обжига черепка твердого фаянса SK 9 (1280°) усадка 11%. Масса каменного товара состоит из:

| | (В %) |
|---|---|
| Глинистого вещества | 50 |
| Кварца | 30 |
| Полевого шпата | 20 |

Температура глазурного обжига SK 9 (1280°).

Наконец, зегеровский фарфор из:

| | (В %) |
|---|---|
| Глинистого вещества | 25 |
| Кварца | 45 |
| Полевого шпата | 30 |

Температура глазурного обжига SK 9—10.

Глазурь упомянутого состава также хорошо относится и к подглазурным краскам. Без трещин она держится и на черепке мягкого фаянса, состоящего из 45% глинистого вещества, 48% кварца и 7% углекислого кальция. Температура обжига массы этого состава SK 3 (1040° Ц); усадка—5%. [1]

В 1-й главе был дан состав глазурей для каменного товара (Steinzeug) по формулам (стр. 23):

$$RO.\ 0{,}1\ Al_2O_3.\ 2{,}5\ SiO_2—RO.\ 0{,}4\ Al_2O_3.\ 4{,}5\ SiO_2.$$

Шефлер (Sprechsaal 1905, стр. 1992) исследовал ряд глазурей для черепка каменного товара, [2] требующих обжига при зегеровских конусах 4—2 и хорошо относящихся к подглазурным краскам. Приводим формулы и смеси, из которых они готовились:

Глазурь А—$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O\\ 0{,}4\ CaO\\ 0{,}3\ BaO\end{matrix}\right\}$ $0{,}4\ Al_2O_3\ 3{,}3\ SiO_2$

Глазурь В—$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O\\ 0{,}4\ CaO\\ 0{,}3\ BaO\end{matrix}\right\}$ $0{,}4\ Al_2O_3\ 3{,}75\ SiO_2$

[1] В статье Эйзенлора есть некоторая неясность.

[2] Steinzeug с непористым, спекшимся черепком.

| Смесь для глазури А: | | Смесь для глазури В: | |
|---|---|---|---|
| Полевого шпата | 168,8 в. ч. | Полевого шпата | 168,8 в. ч. |
| Мрамора | 40,0 „ | Мрамора | 40,0 „ |
| Витерита | 59,1 „ | Витерита | 59,1 „ |
| Цетлицкого каолина сырого | 25,8 „ | Цетлицкого каолина | 25,8 „ |
| Кварцевого песка | 78,0 „ | Кварцового песка | 105,0 „ |

Эти шихты фриттуются.

Затем приготовляется фритта II следующего состава:

$$\text{Фритта II}\quad \left.\begin{array}{l}0{,}25\ K_2O\\ 0{,}25\ Na_2O\\ 0{,}25\ CaO\\ 0{,}25\ BaO\end{array}\right\}\ 3{,}2\ SiO_2\ 0{,}8\ B_2O_3$$

из смеси:

| | |
|---|---|
| Поташа | 34,50 |
| Кальцинированной соды | 26,50 |
| Мрамора | 25,00 |
| Витерита | 49,25 |
| Песка | 192,00 |
| Кристаллич. борной кислоты | 99,20 |

При смешивании глазури В — 70 в. ч. и фритты II — 30 в. ч.
„ „ „ А — 70 „ „ „ „ II — 30 „

получаются на черепках каменного товара вполне прозрачные, без трещин, глазури, требующие обжига при SK 4.

Фритты, составленные из:

| | |
|---|---|
| Глазури В | 60 в. ч. |
| Фритты I | 40 „ |
| Песка (кварца) | 20 „ |

дают глазурь, требующую обжига при температуре SK 2.

Фритта I имеет следующий состав:

$$\left.\begin{array}{l}0{,}25\ K_2O\\ 0{,}25\ Na_2O\\ 0{,}25\ CaO\\ 0.25\ BaO\end{array}\right\}\ 1{,}6\ SiO_2.\ 0{,}4\ B_2O_3.$$

Для приготовления берут смесь фритты II, но песка и борной кислоты вводят в нее вдвое меньше, чем во фритту II.

Вышеупомянутые глазури А и В (Шефлер) без прибавления фритты II пригодны для каменного товара и обжигаются при температуре конусов Зегера 7—9; они не действуют на подглазурные краски. [1]

Глазурь формулы:

$$\left.\begin{array}{l}0{,}3\ Na_2O\\ 0{,}4\ CaO\\ 0{,}3\ BaO\end{array}\right\}\ 0{,}4Al_2O_3.\ \left\{\begin{array}{l}2{,}9\ SiO_2\\ 0{,}6\ B_2O_3\end{array}\right.$$

Фриттуется при SK 9. Она дает вполне прозрачную стеклянную глазурь, пригодную для фарфора; о ней, в частности, было упомянуто в 1-й главе.

Далее упомянем две английских глазури, не содержащие свинца и применяемые для фаянса:

| | I | II |
|---|---|---|
| Буры | 90 | 30 |
| Полевого шпата | 40 | 30 |
| Кремния | 38 | 15 |
| Флинтгласса | 36 | — |

[1] Сравни работу Брика „О составе глазурей и их влиянии на зеленые и красные подглазурные краски (гл. VII).

| | | |
|---|---|---|
| Каолина | — | 5 |
| Углекислого бария | — | 5 |
| Извести | — | 20 |

Смесь эта фриттуется; после фриттования при помоле к 80 в. ч. фритты прибавляется 15 в. ч. каолина и 5 в. ч. полевого шпата.

Прибавка флинтгласса в I смеси указывает на содержание свинца в глазури. Приведем пример смеси для приготовления флинтгласса:

| | I | II |
|---|---|---|
| Кварца | 100 | 100 |
| Сурика | 100 | 70 |
| Очищен. поташа | 21,5 | 18 |
| Калиевой селитры | 5 | 5 |
| Перекиси марганца | — | 0,12 |

Смесь сплавляется в стекло.

Интересна одна глазурь Тафнера, составленная из вполне химически чистых неокрашенных составных частей, причем на черепках фаянсовой массы получается ее золотисто-желтый цвет.

Состав этой глазури почти отвечает зегеровской формуле:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}35\ Na_2O \\ 0{,}44\ K_2O \\ 0{,}21\ CaO \end{matrix}\right\} . 0{,}45Al_2O_3 . \left\{\begin{matrix} 3{,}88\ SiO_2 \\ 0{,}41\ B_2O_3 \end{matrix}\right.$$

Для фриттования надо брать:

10 *г* мрамора, 24,29 *г* поташа, 18,36 окиси алюминия. 93,39 кремнезема, 31,33 буры и 9,10 *г* безводной соды.

Вместо этой смеси Тафнер брал для фриттования:

| | | |
|---|---|---|
| $K_2CO_3$ (поташ) | 32,8 | в. ч. |
| $Na_2CO_3$ 10 $H_2O$ (крист. сода) | 30,0 | „ |
| Буры жженой | 16,28 | „ |
| Мрамора | 10,90 | „ |
| Окиси алюминия | 16,50 | „ |
| Кремнезема | 53,00 | „ |

Фритта этого состава отвечает формуле RO 0,288 $Al_2O_3$. 2,03 $SiO_2$ 0,309. $B_2O_3$

$$RO = \left\{\begin{matrix} 0{,}454\ K_2O \\ 0{,}344\ Na_2O \\ 0{,}192\ CaO \end{matrix}\right.$$

Сплав Тафнера был вязкий, прозрачный и интенсивно-золотисто-желтого цвета. Температура плавления лежит между SK-013 и 012. Если к упомянутой смеси прибавить ZnO—3,5 *г* и борной кислоты — 30 *г*, сплавить смесь и при измельчении на каждые 100 *г* фритты ввести при помоле 30 *г* углекислого бария и 30 *г* кремнекислоты, то при обжиге на черепке получается бесцветная глазурь, едва отличающаяся по блеску от свинцовой глазури, хорошо относящаяся к окрашенным телам и подглазурным краскам [1] (Sprechsaal 1912, стр. 149; Sprechsaal 1913, стр. 301—303).

## 3. Матовые глазури и причины их происхождения

Матовые глазури для низких и средних температур делятся на две группы.

а) Глазури с 0,5—0,7 эквивалента PbO.

б) Глазури, в которых 0,2—0,4 эквивалента PbO заменены окисью бария (BaO).

Причиной происхождения матового вида глазури является низкое

[1] В сообщении Тафнера имеется некоторая неясность. Так, например, присутствие в глазури окиси бария вызывает сомнение в благоприятном отношении такой глазури к подглазурным краскам (см. VII главу).

отношение кислорода, высокое содержание окисей алюминия и неполное проплавление на черепке.

По мнению Purdy при расплавлении глазури могут образоваться полевошпатовые соединения, которые в глазурном стекле остаются в суспензированном состоянии. Могут получиться анортитовый полевой шпат ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) и лейцит ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), т. е. такие минералы, которые обусловливают матовый вид глазури, Присутствие большого количества ортоклаза ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) неблагоприятно действует на образование анортита и лейцита. Незначительное содержание волластонита ($CaO \cdot SiO_2$) необходимо, особенно, если находится в глазури меньше 0,5 эквивалента PbO. Большее же количество волластонита действует неблагоприятно на появление матовой поверхности глазури. Для выяснения этого вопроса приводим несколько примеров.

Матовая глазурь формулы:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}55\ PbO \\ 0{,}15\ K_2O \\ 0{,}30\ CaO \end{matrix}\right\} 0{,}2Al_2O_3 \cdot 1{,}675\ SiO_2$$

может быть составлена конститутивно следующим образом:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0,275 | эквив. | $2PbO \cdot SiO_2$ | |
| 0,15 | „ | $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ | (ортоклаз) |
| 0,05 | „ | $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ | (анортит) |
| 0,25 | „ | $CaO \cdot CiO_2$ . | (волластонит) |
| 0,075 | „ | $SiO_2$ | |

Температура обжига лежит между зегеровскими конусами 0,3 и 6. Если в этой глазури довести содержание окиси алюминия до 0,35 эквивалента, то конституция происходящей глазури может быть такой:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0,275 | эквив. | $2PbO \cdot SiO_2$ | |
| 0,15 | „ | $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ | (ортоклаз) |
| 0,20 | „ | $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ | (анортит) |
| 0,10 | „ | $CaO \cdot SiO_2$ | (волластонит). |

Эта глазурь, требующая одинаковой температуры обжига, имеет склонность отставать от черепка.

Другая глазурь, дающая хорошую матовую поверхность и отскакивающая от черепка, выражается следующей формулой:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}575\ PbO \\ 0{,}200\ CaO \\ 0{,}225\ K_2O \end{matrix}\right\} 0{,}35\ Al_2O_3 \cdot 1{,}6\ SiO_2.$$

Температура ее обжига лежит между 4—5 зегеровскими конусами. Конституция этой глазури может быть представлена следующим образом:

| | | |
|---|---|---|
| 0,2895 | $2PbO \cdot SiO_2$ | |
| 0,125 | $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ | (анортит) |
| 0,0438 | $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ | (ортоклаз) |
| 0,1813 | $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ | (лейцит) |
| 0,075 | $CaO \cdot SiO_2$ | (волластонит). |

Эта глазурь содержит меньше анортита, чем предыдущая, но зато значительное количество лейцита, который происходит по обменному разложению между окисью кальция и полевым шпатом. Подобные глазури светлее, менее растворимы и имеют незначительную склонность к отскакиванию.

Для получения матовой глазури вообще необходимо присутствие:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0,25—0,30 эквиз. | 2PbO $SiO_2$ | } | свинцовое стекло |
| 0,10 „ | CaO . $SiO_2$ | | |
| 0,10 экв. лейцита . . . . . | | } | полевые шпаты |
| 0,20 „ анортита . . . . . | | | |
| 0,10 „ ортоклаза . . . . | | | |

Всего полевых шпатов — 0,35 эквивалента; большая часть их вообще образуется во время сплавления. Эмпирическая формула этой смеси следующая:

$$\left.\begin{matrix}0{,}528\ PbO\\0{,}189\ K_2O\\0{,}283\ CaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}377\ Al_2O_3 . 1{,}67\ SiO_2.$$

Вообще матовые глазури можно разделить на две группы. В первой из них чаще всего при процессе сплавления образуются из раствора новые соединения по способу химических осадков. В глазурях с содержанием 0,2—0,35 CaO, 0,3—0,35 $Al_2O_3$ и при отношении кислорода 1 : 1,5 образуются алюминаты кальция или силикаты с содержанием 0,3—0,5 PbO и 0,1—0,2 $Al_2O_3$; при кислородном отношении 1 : 2 матовое строение обусловливается выделившимися цинковыми силикатами.

От этих групп надо отделить вторую группу, в которой один компонент или вовсе не растворяется или же растворяется с трудом и тем самым обусловливает матовый вид глазури. Действие его подобно окиси олова в эмалях. К этой второй группе принадлежат матовые глазури, содержащие окись бария.

С помощью поляризационного микроскопа исследователь Н. Staley попытался выяснить структуру матовых глазурей. По его мнению матовый вид глазурей прежде всего представляет собою оптическое явление. Появление матовости связано с присутствием множества плоскостей раздела, в которых свет отражается и рассеивается. Ясно, что это действие может быть вызвано неровностями поверхности, неполным расстекловыванием, выделением кристаллических или аморфных соединений или другими причинами.

В зависимости от различных причин происхождения поверхностной матовости различают четыре типа:

1. *Кристаллический тип.* Матовость обусловливается кристаллической структурой, образовавшейся на поверхности; большею частью кристаллы очень малы, в текомате же они занимают большие размеры.

2. *Тип нерасплавленной глазури.* Такие глазури содержат большое количество нерасплавленного материала, который прикрыт очень тонким слоем стекла; сюда относятся очень красивые матовые глазури.

3. *Тип кракле.* В этом типе трещины и сетка настолько малы, что не могут быть различимы даже с помощью сильной лупы. Плоскости раздела, вызывающие диффузию света, обусловливаются различным расширением глазури и поверхностного слоя (покрышки). Они всегда происходят, если тонкая кожица металлической окиси имеет меньший коэфициент расширения, чем глазурь.

4. *Тип глазурных пузырьков.* Эти глазури содержат не только мало растворенные частицы, но большое количество тончайших пузырьков, которые выносятся отчасти на поверхность глазури и здесь оседают. Присутствие карбонатов и углекислоты, выделяющихся при высокой температуре, обусловливают эту структуру. Такое явление может произойти при всех матовых структурах.

О матовых глазурях см. главу VII (фриттованные глазури). О полуматовых глазурях на севрском каменном товаре см. Gragner-Keller (стр. 442).

О медных кровянокрасных и синих ирризирующих глазурях см. стр. 587—589 Seger's. Gesamm. Schriften и Ле-Шателье, „Кремнезем и Силикаты“, стр. 180—181. В Keram. Rundschau 1929, стр. 393 на эту тему появилась статья Breitenfeld, E., была взята шихта для глазури по рецепту Берделя; глазурь должна отвечать зегеровской формуле:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}3\ CaO \\ 0{,}7\ PbO \end{matrix}\right\} 0{,}25\ Al_2O_3 \left\{\begin{matrix} 2{,}1\ SiO_2 \\ 0{,}4\ B_2O_3 \end{matrix}\right.$$

Сначала все фриттуют без 0,15 $Al_2O_3$ и 0,3 $SiO_2$ (по расчету на каолин) и затем уже прибавляют эти части после фриттования при дальнейшем помоле.

Шихта для фриттования

| | | |
|---|---|---|
| Мрамора | 30,0 | в. ч. |
| Сурика | 160,3 | „ |
| Цетлиц. каолина | 25,9 | „ |
| Кварца | 96,0 | „ |
| Борной кислоты | 49,6 | „ |
| Всего | 361,8 | в. ч. |

После измельчения смесь фриттуют, потом измельчают и при помоле прибавляют 38,9 в. ч. каолина (0,15 $Al_2O_3$ и 0,3 $SiO_2$).

К измельченной массе прибавляют:

0,2 в. ч. CuO и 0,4 в. ч. $SnO_2$ на 100 в. ч. помола

0,5 в. ч. CuO и 0,7 в. ч. $SnO_2$ на 100 в. ч. помола.

Для получения красного цвета товар, покрытый этой глазурью, обжигается в муфеле в восстановительном огне. Подробности можно найти в статье Брейтенфельда. Собственно, работа последнего не оригинальна; прибавление окиси олова и окиси железа для получения кровянокрасных глазурей рекомендовалось Зегером. Брейтенфельд испробовал эти добавки только на шихте Берделя.

О турецкосиних глазурях появилась статья Henze (Хэнце) в Keram. Rundschau за 1928 г. № 44, стр. 821. Автором проделано много опытов для получения турецкосиних глазурей, но, к сожалению, он не знал о работе Зингера (см. VII главу книги); иначе автор не повторил бы многих опытов, которые должны были дать неудовлетворительные результаты. Лучший состав фритты по Henze:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}1\ CuO \\ 0{,}3\ Na_2O \\ 0{,}6\ K_2O \end{matrix}\right\} 2\ SiO_2$$

Шихта состоит из вес. частей 7,9 CuO, 31,8 кальцинированной соды, 82,8 поташа и 138,0 гогенбокской кварцевой муки.

Фритта: $\left.\begin{matrix} 0{,}1\ CuO \\ 0{,}2\ PbO \\ 0{,}7\ K_2O \end{matrix}\right\} 3\ SiO_2$

Шихта для нее в вес. ч.:

| | |
|---|---|
| 7,9 | окиси меди |
| 45,7 | сурика |
| 96,6 | поташа |
| 180,0 | кварцевой гогенбокской муки. |

При температуре 980° на товаре получается красивый турецкосиний цвет. Введение $B_2O_3$ и $Al_2O_3$ в эти фритты всегда приводило к неудовлетворительным результатам в смысле чистоты синего тона (о чем в свое время уже писали Пукалл и Зингер).

## ГЛАВА IV

# ПОДГЛАЗУРНЫЕ И МУФЕЛЬНЫЕ КРАСКИ

## А. ПОДГЛАЗУРНЫЕ КРАСКИ

Подглазурные краски проявляют свое красивое действие только в присутствии глазури с прозрачным и блестящим зеркалом; поэтому такая глазурь должна быть более или менее легкоплавкой, в зависимости от черепка, на котором наносится глазурь; при этом важно, чтобы краски не страдали в отношении остроты контуров своего рисунка. Красящее тело может быть применено для подглазурных красок только в том случае, если оно не растворяется в глазури и если контур рисунка не расплывается в ней. Красящие окиси, рассматриваемые нами в подглазурных красках,— немногочисленны; сюда относятся: окись кобальта для синего, окись никеля для коричневого, окись меди для зеленого и сине-зеленого, окись марганца для коричневого и фиолетового, окись железа для желтого и красного, окись урана для желтого, окись хрома для зеленого и красного, благородные металлы (золото, платина, окись иридия) для розового, серого и черного цветов.

В подглазурные краски вводятся еще и такие тела, которые не имеют собственно красящей силы, но присутствие которых вызывает изменения оттенка в красящих телах. Сюда относятся окись олова и цинка, сурьмяная кислота, глинозем, известь [1] и т. д.

Самое употребительное красящее тело — окись кобальта марка RKO вполне удовлетворительна; нечистая окись не дает чистой краски, так как примеси влияют на окрашивание. Окись кобальта (а не закись кобальта) — высший окисел, который при высокой температуре отдает свой кислород; это газовыделение может быть иногда вредным, так как оно нарушает целость глазури, вызывая в отдельных случаях появление пузырей. Поэтому пользуются кобальтовым алюминатом, с которым нельзя опасаться разложения окиси и который лучше выдерживает восстановительное действие газов, чем сама окись. Последняя, так же как и алюминат, дает темносиний цвет; от прибавления окиси цинка цвет становится светлее (при этом тем больше, чем выше краска прокаливается). С прибавлением других окрашивающих тел одновременно изменяется и оттенок краски.

Окись никеля, в зависимости от температуры и природы глазури, дает окрашивания, которые переходят от зеленого до коричневого цветов. Она служит, главным образом, для изменения тона других красящих тел.

Закись марганца в чистом состоянии приносит мало пользы. Как и окись кобальта, марганец может быть применен только в виде высших степеней окисления и обнаруживает такие же недостатки (выделение кислорода и повреждение глазури), как и окись кобальта. Следует предпочитать ему соединение с глиноземом или фосфорнокислый марганец.

Окись железа дает ряд коричневых тонов; одна она оказывает мало сопротивления действию глазури и поэтому может быть употребляема только при глазурях легкоплавких. В смеси с окисью хрома окись железа дает очень стойкую краску от коричневого до черного цвета. От прибавления глинозема коричневый тон переходит в серо-коричневый, а от прибавления окиси цинка — в коричнево-красный; при одновременном прибавлении окиси глинозема и окиси цинка получают желто-коричневые окрашивания. Предварительное прокаливание при высокой температуре недопустимо.

Окись хрома имеет не меньше значения, чем окись кобальта, не только благодаря своей красящей способности, но и благодаря возмож-

---

[1] См. дальше в этой главе; подглазурные краски по Пукаллу и подглазурные краски по Берге.

ности ее применения в соединении с другими окисями. Сама по себе она дает зеленое окрашивание; в соединении же с окисями извести, олова и цинка—розовое. В зависимости от отношений отдельных составных частей, получаются различные окраски.

Окись урана может быть применена для получения желтого цвета, но она должна быть защищена от восстановительного действия огня.

Окись сурьмы служит в качестве желтого красителя в предположении, что имеется в наличности окись свинца; от прибавления окиси олова этот краситель становится более стойким.

Титановая кислота ($TiO_2$) сама по себе не обладает красящей способностью; в соединении же с окисью железа она окрашивает в желтый цвет; поэтому очень часто употребляется в виде минерала рутила.

Из благородных металлов золото служит для окрашивания в розовый цвет, платина и окись иридия — в серый.

## 1. Подглазурные краски (по Зегеру)

Зегер составил довольно богатую шкалу подглазурных красок, пригодных как для фаянса, так и для фарфора. Для нанесения на фарфор Зегер рекомендует прибавлять к красителю около 30% фарфоровой массы; для фаянса же смешивают краситель с 20% глазури формулы:

$$Na_2O \cdot BaO \cdot 5\,SiO_2 \cdot B_2O_3.$$

Для глазури берут смесь 53 *г* кальцинированной соды, 191 *г* буры кристаллической, 197 *г* углекислого бария и 300 *г* кварц. песка.

Для фарфора можно рекомендовать прибавку к красителю около 15% упомянутой глазури и 10% массы.

Как учит опыт, некоторые красители лучше всего противодействуют растворяющему действию глазури, если они соответствуют формуле шпинели, т. е. если они состоят из соединения закиси с полутораокисью.

### Черный краситель

Хромистый железняк $FeO \cdot Cr_2O_3$ может служить как краситель для черного цвета. Таковой может быть добыт искусственным смешиванием (в весовых частях):

| | |
|---|---|
| Окиси железа | 80,0 |
| С окисью хрома | 76,2 |

Смесь дает зеленовато-черный цвет.

Обе окиси перемалываются на мельнице, перемешиваются, сушатся, утрамбовываются и прокаливаются на сильнейшем огне (преимущественно восстановительном). После этого прокаленная масса тонко измалывается.

При более высоком содержании железа черный цвет переходит в коричнево-черный.

От прибавления окиси кобальта получают голубовато-черный цвет

| | |
|---|---|
| Окиси железа | 80,0 в. ч. |
| Окиси хрома | 76,2 „ „ |
| Окиси кобальта | 20,0 „ „ |

### Коричневый краситель

Коричневый цвет получается от смешивания окиси железа и окиси хрома с глиноземом и окисью цинка.

| | | |
|---|---|---|
| Красно-коричневый | Окиси железа | 80,0 в. ч. |
| | „ хрома | 76,2 „ „ |
| | Глинозема | 206,0 „ „ |

| | | |
|---|---|---|
| Светло-красно-коричневый | Окиси железа | 80,0 в. ч. |
| | „ хрома | 76,2 „ „ |
| | Глинозема | 51,5 „ „ |
| | Окиси цинка | 243,0 „ „ |
| Светло-коричиевый | Окиси железа | 80,0 „ „ |
| | „ хрома | 76,2 „ „ |
| | „ цинка | 194,4 „ „ |
| Желто-коричневый | Окнси железа | 80,0 „ „ |
| | „ хрома | 76,2 „ „ |
| | „ цинка | 103,0 „ „ |
| | Глинозема | 324,0 „ „ |

Если увеличить прибавку глинозема и окиси цинка, то окраска едва ли изменится; но уменьшится прочность (сопротивляемость) красителя. Не рекомендуется эти смеси перемалывать тщательно и прокаливать сильно.

Следующий краситель годится только для фаянса и получается осаждением раствора:

| | |
|---|---|
| Квасцов | 47,40 в. ч. |
| Сернокислого марганца | 13,85 „ „ |
| Раствором безводной соды | 30,00 „ „ |

Осадок промывается, высушивается и прокаливается; этим путем получается ежевико-коричневый цвет.

Фосфорнокислый марганец в присутствии окиси олова дает фиолетово-коричневый цвет.

| | | |
|---|---|---|
| Фиолетово-коричневый | Фосфорнокислого марганца | 177,5 в. ч. |
| | Окиси олова | 75,0 „ „ |

Фосфорнокислый марганец получают осаждением при незначительном нагревании 41,6 ч. сернокислого марганца раствором 35,8 ч. фосфорнокислого натрия и 5,3 частей соды кальцинированной.

## Синий краситель

получается из окиси кобальта или его фосфорнокислой соли:

| | | |
|---|---|---|
| Темносиний | Фосфорнокислого кобальта | 183,0 в. ч. |
| | Глинозема | 103,0 „ „ |

Фосфорнокислый кобальт получают осаждением 19,5 ч. хлорного кобальта или 40 ч. сульфата кобальта — раствором 53,8 ч. фосфорнокислого натрия и 5,3 ч. кальцин. соды. Осадок промывается и кальцинируется.

| | | |
|---|---|---|
| Темносиний | Черной окиси кобальта | 82,8 в. ч. |
| | Чистого глинозема | 103,0 „ „ |
| Синий | Окиси цинка | 35,5 „ „ |
| | Фосфорнокислого кобальта | 34,5 „ „ |
| | Глинозема | 51,5 „ „ |
| Светло-синий (голубой) | Окиси цинка | 35,5 „ „ |
| | Фосфорнокислого кобальта | 8,6 „ „ |
| | Глинозема | 51,5 „ „ |

Если окись кобальта смешать с другими красителями, то цвет изменяется, например:

| | | |
|---|---|---|
| Темносеро-синий | Окиси кобальта | 50,0 в. ч. |
| | Окиси никеля | 50,0 „ „ |
| Темносине-зеленый I | Окиси кобальта | 165,6 „ „ |
| | Окиси хрома | 76,2 „ „ |
| | Глинозема | 154,5 „ „ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Светлосине-зеленый II | Окиси цинка | 40,3 | в. ч. |
| | Хромовокислого кобальта | 56,4 | „ „ |
| | Глинозема | 103,0 | „ „ |

Хромовокислый кобальт получают осаждением раствора 154,8 ч. безводного сернокислого кобальта раствором 97,1 ч. нейтрального хромовокислого калия ($K_2CrO_4$). Промытый осадок кальцинируется и выщелачивается (для удаления сернокалиевой соли).

| | | | |
|---|---|---|---|
| Турецко-голубой | Фосфорнокислой меди | 119,3 | в. ч. |
| | Окиси олова | 150,0 | „ „ |

Фосфорнокислая медь получается осаждением 37,4 ч. медного купороса раствором 35,8 ч. фосфорнокислого натрия и 5,3 ч. кальцинированной соды. Промытый осадок высушивается и легко прокаливается.

## Серый краситель

Обрабатывают фарфоровую массу хлороплатинатом аммония $[PtCl_6(NH_4)_2]$ или окисью иридия; например:

| | | |
|---|---|---|
| Окиси иридия | 5 | в. ч. |
| Фарфоровой массы | 95 | „ „ |

Все это смешивается и прокаливается до точки плавления серебра.

## Зеленый краситель

Окись хрома — краситель для зеленого цвета. Важно употреблять чистую окись, так как незначительные следы железа очень заметно влияют на чистоту краски:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Темно-зеленый | Окиси никеля | 169,6 | в. ч. |
| | „ хрома | 72,6 | „ „ |

Иногда нагревают сильно (при зегеровском конусе 8) без восстановления следующую смесь:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Светло-зеленый | Калиевого хромпика | 36,0 | в. ч. |
| | Кварцевого песка | 20,0 | „ „ |
| | Мела | 20,0 | „ „ |
| | Плавикового шпата | 20,0 | „ „ |

Прокаленная смесь промывается и еще раз прокаливается, но уже при достаточно низкой температуре.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Светло-желто-зеленый | Хромовокислого бария | 46,0 | в. ч. |
| | Мрамора | 34,0 | „ „ |
| | Борной кислоты | 20,0 | „ „ |

Этот краситель, пригодный только для каменного товара (Steinzeug), прокаливается при SK-05.

Хромовокислый барий получается осаждением 104 ч. хлористого бария раствором 97,5 ч. калиевого хромпика. Осадок промывается и слегка прокаливается.

## Красный краситель

Красный цвет получается действием пинка (гвоздичной краски) или золота. Окись железа применяется только при невысокой температуре:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Пинк (гвоздичная краска) | Окиси олова | 50 | в. ч. |
| | Мрамора | 25 | „ „ |
| | Кварца | 18 | „ „ |

К хорошо размолотой смеси прибавляют раствор 3 ч. калиевого хромпика и 4 ч. буры (растворенных в теплой воде); потом упаривают досуха, тщательно истирают, сильно прокаливают и промывают. Этот краситель должен быть обожжен в окислительном пламени. О получении пинка см. также главу III (опыты Берге). Особенно важна температура прокаливания.

Если прибавить большее количество окиси олова, выкинув кварц и прибавив известь, то получаем фиолетовые краски; так, например, смесь:

| | |
|---|---|
| Окиси олова | 79 в. ч. |
| Мрамора | 23 „ „ |

измельчается на мельнице, обливается раствором того же количества калиевого хромпика и буры (как выше указано), упаривается досуха, истирается и прокаливается.

Если выбросим мрамор вовсе, то получим лиловую краску; однако последняя для фарфора не годится (не применяется):

| | |
|---|---|
| Окиси олова | 50 в. ч. |
| Калиевого хромпика | 3 „ „ |
| Буры | 20 „ „ |

Обработка ведется так же, как было указано выше.

С золотом можно получить красивые тона. Для приготовления красного пурпура прибавляют к 90 *г* чисто белого каолина 10 *г* золота, предварительно растворенных в царской водке. После этого прибавляют сюда раствор соды до щелочной реакции, затем 20 *г* виноградного сахара (глюкозы) и нагревают в продолжение $^1/_2$ часа.

Надо заметить, что очень сильное разбавление водой дает лучшие эффекты (см. пурпур и кармин).

Полученный пурпурово-красный осадок промывается и прокаливается при зегеровском конусе 0,8, причем цвет становится светлее; после этого еще раз производится промывание:

| | | |
|---|---|---|
| Роза | Белого каолина | 98 в. ч. |
| | Золота (растворенного в царской водке) | 2 „ „ |

Железные краски применимы только при фаянсе. Железный красный краситель получают следующим образом. Берут:

| | |
|---|---|
| Железного купороса (растворенного в воде) | 27,8 в. ч. |
| Квасцов | 189,8 „ „ |

В раствор железного купороса, окисленный азотною кислотою, приливают раствор квасцов, осаждают избытком аммиака и промывают. После этого берут:

| | |
|---|---|
| Красителя | 70 в. ч. |
| Железосодержащей глазури для фаянсовой массы | 30 „ „ |

## Желтый краситель

Красители из сурьмянокислого свинца могут найти применение только для фаянса:

| | | |
|---|---|---|
| Желтый краситель | Азотнокислого свинца | 73,0 в. ч. |
| | Окиси сурьмы | 33,0 „ „ |
| | Глинозема | 12,2 „ „ |
| | Поваренной соли | 100,0 „ „ |

Перемолотая смесь прокаливается в глазурной печи и затем промывается. При этом получается слишком легкоплавкий краситель, который

при прибавлении 33,3% оловяннокислой извести становится более тугоплавким. Последняя получается прокаливанием.

| | | |
|---|---|---|
| | Окиси олова | 75 в. ч. |
| | Мрамора | 30 „ „ |
| Оранжево-желтый краситель | Сурика | 50 „ „ |
| | Окиси сурьмы | 33 „ „ |
| | Окиси железа | 18 „ „ |
| | Селитры | 25 „ „ |

Все это смешивается и прокаливается в глазурной печи.

В смеси с титаном получают более сильный желтый краситель; так как в данном случае необходима окись железа, то титан вводится в виде рутила:

| | | |
|---|---|---|
| Желтый | Рутила | 41,0 в. ч. |
| | Окиси цинка | 40,6 „ „ |

Слишком легкоплавкая глазурь разрушает этот краситель.

## 2. Подглазурные краски (по Тенаксу)

Для твердого фаянса (с полевым шпатом) Тепах рекомендует следующие краски:

### Синий краситель

| | | |
|---|---|---|
| № 1 | Черной окиси кобальта | 61,5 в. ч. |
| | Массы твердого фаянса | 38,5 „ „ |
| № 2 | Глинозема (прокаленного) | 61,0 „ „ |
| | Окиси кобальта | 7,5 „ „ |
| | Окиси цинка | 31,5 „ „ |

Лучше всего поступать следующим образом: отвешенные окиси растворяют в азотной кислоте; затем упаривают их досуха и прокаливают остаток при высокой температуре (в бисквитной печи).

| | | |
|---|---|---|
| Матово-синий краситель | Аммиачных квасцов | 80,0 в. ч. |
| | Углекислого кобальта | 8,0 „ „ |
| | Окиси цинка | 1,2 „ „ |

Квасцы и окись цинка смешивают и обливают раствором углекислого кобальта в азотной кислоте; после этого упаривают их досуха, прокаливают в бисквитной печи и промывают:

| | | |
|---|---|---|
| Темносиний краситель | Гидрата глинозема | 70 в. ч. |
| | Окиси кобальта | 20 „ „ |
| | Калиевой селитры | 10 „ „ |

Замешивают с водою гидрат глинозема и окись кобальта, прибавляют калиевую селитру в порошке, упаривают и прокаливают в бисквитной печи. Остаток промывают.

| | | |
|---|---|---|
| | Окиси хрома | 20 в. ч. |
| Сине- | Окиси кобальта | 4 „ „ |
| зеленый | Окиси цинка | 16 „ „ |
| краситель | Кремнезема (прокаленного) | 32 „ „ |
| | Борной кислоты | 18 „ „ |
| | Калиевой селитры | 10 „ „ |

### Желтый краситель

Неаполитанскую желтую получают прокаливанием и промыванием:

| | |
|---|---|
| Пиросурьмянокислого калия | 1,0 в. ч. |
| Азотнокислого свинца | 2,0 „ „ |
| Поваренной соли | 4,0 „ „ |

Если краситель должен подвергаться сильному огню, то поступают следующим образом:

| | |
|---|---|
| Упомянутого желтого (см. выше) | 1,5 в. ч. |
| Кальцины (0,25 Sn и 0,75Pb) | 4,0 " " |
| Окиси сурьмы | 2,0 " " |

### Зеленый краситель

| | |
|---|---|
| Окиси хрома | 20 в. ч. |
| Кремнезема (прокаленного) | 40 " " |
| Флюса | 40 " " |

Флюс в вес ч. состоит из кремнезема — 65, буры — 33 и мела — 2. Фриттовать в бисквитной печи[1]

| | | |
|---|---|---|
| Светло-зеленый краситель | Калиевого хромпика | 36 в. ч. |
| | Хлористого кальция | 12 " " |
| | Кремнезема | 20 " " |
| | Мела | 20 " " |
| | Полевого шпата | 12 " " |

Потом промывать.

### Коричневый краситель

| | |
|---|---|
| Железного купороса | 38 в. ч. |
| Окиси цинка | 38 " " |
| Калиевого хромпика | 24 " " |

Прокалить и промыть.

### Розовый (цинк) краситель

| | |
|---|---|
| Окиси олова | 50 в. ч. |
| Мела | 26 " " |
| Кремнезема (прокаленного) | 18 " " |
| Хромпика калиевого | 3 " " |
| Буры | 4 " " |

Составные части (за исключением хромпика) нужно смешать вместе и облить раствором хромпика, потом упаривать досуха и прокалить в бисквитной печи. Остаток нужно заботливо промыть (сравни главу III, опыты Берге).

### Фиолетовый краситель

| | | |
|---|---|---|
| Фиолетовый краситель | Окиси олова | 100,0 в. ч. |
| | Борной кислоты | 10,0 " " |
| | Окиси кобальта | 1,0 " " |
| | Хромовосвинцовой соли ($PbCrO_4$) | 1,5 " " |

Прокалить и промыть.

Цвет получается светлее в смеси с фиолетовым красителем и свинцовыми белилами:

| | |
|---|---|
| Красителя | 80,0 в. ч. |
| Свинцовых белил | 20,0 " " |

и переходит в голубоватый

| | |
|---|---|
| с красителем | 90 в. ч. |
| темноголуб. красителем (см. выше) | 10 " " |

[1] Т. е. при температуре 800—900° Ц.

Черный краситель

| | | |
|---|---|---|
| № 1 | Окиси железа | 44 в. ч. |
| | Окиси хрома | 44 „ „ |
| | Перекиси марганца | 10 „ „ |
| | Окиси кобальта | 2 „ „ |

Прокалить и промыть:

| | | |
|---|---|---|
| № 2 | Хромистого железняка | 85 в. ч. |
| | Окиси кобальта | 5 „ „ |
| | Окиси марганца | 10 „ „ |

Прокаливать.

Хромистый железняк получают прокаливанием 2 ч. железного купороса и 1 ч. калиевого хромпика и промыванием остатка.

Этот черный краситель хорошо годится для печати.

## 3. Растворы для подглазурных красок

Такие растворы получаются растворением возможно нейтральной красящей соли в воде. Лучше всего годятся для этого азотнокислые соли; однако могут быть использованы также хлористые и сернокислые соли. Для загустения прибавляют глицерин. [1] Рекомендуют нагревать смесь на водяной бане. Этим достигают полного усреднения соли, которое происходит на счет глицерина или дубителя.

Для получения синего цвета берут азотнокобальтовую соль. К 100 *г* нитрата $[Co(NO_3)_2]$ приливают 700 *куб. см* глицерина, нагревают на водяной бане и разбавляют до 800 *куб. см* водою.

Для получения маисожелтого цвета берут 30 *г* азотнокислого никеля и обрабатывают его так, как указано для синего цвета, но только разбавляют до 1000 *куб. см.*

Шифферный серый цвет получают с 40 *г* кобальтоникелевого сульфата. Обработка такая же, как и раствора для маисожелтого цвета.

Зеленый цвет получают следующим образом:

1. Приготовляют 300 *г* хромовых квасцов и поступают так, как для маисожелтого красителя.

2. Приготовляют холодный и насыщенный раствор нейтральной хромово-натриевой соли $(Na_2CrO_4)$.

3. Приготовляют нейтральный раствор азотнокислого хрома; хорошие результаты получают с раствором, содержащим 100 *г* в 1 *л.*

Серый краситель. Пользуются раствором хлорной платины: 6 *г* платины на 1 *л* воды.

Роза. Применяют глянцзолото с $\frac{115}{1900}$ чистого золота и разбавляют его до 10-кратного количества.

Окрашенные растворы являются вполне пригодными для красильных смесей.

Например, берут:

| | |
|---|---|
| Азотноалюминиевой соли | 28 *г* |
| Азотнокобальтовой соли | 12 „ |
| Азотномарганцевой соли | 4 „ |

и прибавляют 20 *г* глицерина; при этом получается темносиний краситель.

---

[1] Автор рекомендует таннин или другой дубитель. В этом случае не требуется предварительного прокаливания изделия с нанесенным на него рисунком из краски (прокаливание производится в муфеле для выжигания органического вещества).

Подглазурные красители в растворах наносятся кисточкой; для больших поверхностей по преимуществу пользуются распыливателем.

### 4. Подглазурные краски (по Пукаллу)

(Sprechsaal, 1913 г., стр. 193, статья Бютнера)

Для приготовления красителей приготовляют пористые основы из 6 материалов:

A
- a) Отмытого цетлицкого каолина (отмученного)
- b) Фарфоровой массы
- c) Фаянсовой массы
- d) Массы тонкого фаянса
- e) Глинозема (из продажного гидрата глинозема)
- f) Кремнекислоты (из продажного ее гидрата).

Все они прокаливаются при температуре плавления серебра.

Для пропитывания (основ) пользуются 50% раствором:

B
- a) Азотнокислого кобальта
- b) Азотнокислого хрома
- c) Хлорного железа
- d) Азотнокислого марганца

Каждые 5 *г* тонко измельченной основы А — смешиваются в фарфоровой чашке с 5 *куб. см* упомянутых в a) — d) растворов, высушиваются на водяной бане досуха; после этого в плоских чашках и в нетолстых слоях эти порошки прокаливаются при температуре плавления серебра. Полученные красители растираются на фарфоровой доске во влажном состоянии, смешиваются с небольшим количеством глицерина и кисточкой наносятся на черепок фарфора, каменного товара и фаянса. Удаление глицерина производится прокалкой черепка с краской при температуре плавления серебра.[1] После этого подвергают черепки глазуровке и гладкому обжигу. Последний производится для фаянса при SK 010 в муфельной печи, между тем как для каменного товара и отчасти для фарфора — в пробной печи при SK 7—9 и частично в промышленной (заводской) печи при SK 12—13.

Глазурью для фаянса служит глазурь формулы:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}4PbO \\ 0{,}3CaO \\ 0{,}2Na_2O \\ 0{,}1K_2O \end{matrix}\right\} 0{,}15Al_2O_3 \left\{ \begin{matrix} 2SiO_2 \\ 0{,}4B_2O_3 \end{matrix}\right.$$

Для получения этой глазури была взята и прокалена до температуры сплавления смесь из:

| | | |
|---|---|---|
| Полевого шпата | 25,6 | в. ч. |
| Гогенбокского песка | 68,0 | „ „ |
| Кристаллической буры | 76,4 | „ „ |
| Сурика | 91,3 | „ „ |
| Мрамора | 22,0 | „ „ |

При размалывании сплава на мельнице взято было:

| | | |
|---|---|---|
| Фритты (сплава) | 235,52 | в. ч. |
| Полевого шпата | 30,00 | „ „ |
| Цетлицкого каолина (непрокалевного) | 12,90 | „ „ |
| Гогенбокского песка | 10,00 | „ „ |
| Мрамора | 8,00 | „ „ |
| | 296,42 | в. ч. |

[1] Автор рекомендует вместо глицерина употреблять таннин или другой дубитель. В этом случае предварительной прокалки не требуется; черепок с краской покрывается глазурью и подвергается обжигу.

Зегеровская формула для глазури каменной массы:

$$3{,}5SiO_2 \cdot 0{,}4Al_2O_3 \left\{ \begin{array}{l} 0{,}2K_2O \\ 0{,}7CaO \\ 0{,}1MgO \end{array} \right.$$

Эта глазурь приготовляется из смеси:

| | | |
|---|---|---|
| Полевого шпата | 112,2 | в. ч. |
| Цетлицкого каолина (необожженного) | 51,6 | " " |
| Гогенбокского песка | 114,0 | " " |
| Мрамора | 70,0 | " " |
| Магнезита | 8,4 | " " |
| Всего | 356,2 | в. ч. |

Фарфоровая глазурь подходит под формулу:

$$9SiO_2 \cdot 0{,}9Al_2O_3 \left\{ \begin{array}{l} 0{,}5K_2O \\ 0{,}5MgO \end{array} \right.$$

и получается из смеси:

| | | |
|---|---|---|
| Полевого шпата | 278,0 | в. ч. |
| Цетлицкого каолина необожженного | 103,2 | " " |
| Гогенбокского песка | 312,0 | " " |
| Магнезита | 42,0 | " " |
| | 735,2 | в. ч. |

Во всех этих глазурях, естественно, цетлицкий каолин может быть заменен эквивалентным количеством глины, обжигающейся с белым цветом (по пересчету на состав цетлицкого каолина).

Цвет отдельных красителей сам по себе и действие на них покрывающих эти подглазурные краски глазурей на трех черепках были различными, поэтому обзор результатов для наглядности представлен в приведенной на стр. 69 таблице (результаты 25 опытов Бютнера).

Химический характер вещества „основы", которая пропитывается красильным раствором, оказывает влияние на оттенок краски не только сырого красителя, но также и на оттенок окончательно обожженной под глазурью краски.

В то время как красители 1—5 (см. таблицу на 69 стр.) на фарфоре и каменном товаре дают достаточно синие окрашенные тона— на фаянсе они становятся более синевато-зелеными; № 6 показывает бросающуюся в глаза разницу, на всех трех черепках выявляется красивый лазурево-голубой цвет; № 7 на фаянсе образует единственный и довольно чистый синий цвет. Большую противоположность в окраске дают, таким образом, глинозем ($Al_2O_3$) как основание и кремнезем ($SiO_2$), как кислота. Каолин и массы, состоящие из глинистого вещества, кварца и полевого шпата, как основы для красителей — производят одинаковые между собою эффекты. Опыт 2 говорит о том, что немного уменьшенные количества красильного раствора вызывают незаметные отклонения в глубине окраски; последнее доказывает, что в технике надо принимать в расчет эту экономию в расходе красящего раствора. Также наблюдается изменение оттенков в окраске и с хромовыми красителями в зависимости от черепка, на который нанесен был краситель. Между прочим, марганцевые красители на фарфоре и каменном товаре не производят окрашивания; на фаянсе эффекты меняются между светлым и темнокоричневым тонами с оттенком в фиолетовый.

Повторное пропитывание первоначального красителя тем же самым количеством соответствующего раствора вызывает в некоторых случаях улучшение или углубление эффекта первоначального красителя; в других

| №№ | Состав красителя | Окрашенный тон самого красителя | Нанесена и обожжена краска на: фарфоре | Нанесена и обожжена краска на: кам. тон. | Как подглазурная на черепке фаянсе |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 5 *г* цетлицк. каолина + 5 *куб. см* 50% раствора кобальта | светлоголубой | синий | синий | сине-зелен. |
| 2 | 2 *г* цетлицк. каолина + 4 *куб. см* 50% раствора кобальта | несколько светлее | „ | „ | „ |
| 3 | 5 *г* фарфоров. массы + 5 *куб. см* 50% раствора кобальта | зеленый | „ | „ | „ |
| 4 | 5 *г* фаянсовой массы + 5 *куб. см* раствора кобальта | „ | „ | „ | „ |
| 5 | 5 *г* массы каменного товара + 5 *куб. см* раствора кобальта | „ | „ | „ | „ |
| 6 | 5 *г* прокаленного глинозема + 5 *куб. см* раствора кобальта | ультрамарин | лазурно-голубой | лазурно-голубой | лазурево-голубой |
| 7 | 5 *г* прокаленного кремнезема + + 5 *куб. см* раствора кобальта | светлонилов. | черно-синий | синий | темносиний |
| 8 | 5 *г* цетлицк. каолина + 5 *куб. см* 50% раствора хрома | светлозеленый | серо-зеленый | серо-зеленый | серо-зелен. |
| 9 | 5 *г* фарфоровой массы + 5 *куб. см* 50% раствора хрома | серозеленый | зеленый | „ | оливковый |
| 10 | 5 *г* фаянсовой массы + 5 *куб. см* 50% раствора хрома | „ | серо-зеленый | „ | „ |
| 11 | 5 *г* массы каменного товара + 5 *куб. см* раствора хрома | „ | „ | „ | „ |
| 12 | 5 *г* прокаленного глинозема + 5 *куб. см* раствора хрома | темносеро-зеленый | серо-фиолетовый | серо-коричневый | „ |
| 13 | 5 *г* прокаленного глинозема + 5 *куб. см* раствора хрома | светлосеро-зеленый | серо-зеленый | серо-зеленый | светлосеро-зеленый |
| 14 | 5 *г* прокаленного глинозема + 5 *куб. см* 50% раствора хлорного железа | фиолетовый | бесцветный | едва окрашен. | коричневый |
| 15 | 5 *г* цетлицк. каолина + 5 *куб. см* 50% раствора $FeCl_3$ | светлофиолетовый | „ | „ | фиолетовый |
| 16 | 5 *г* фарфоровой массы + 5 *куб. см* 50% раствора $FeCl_3$ | кирпично-красный | коричневатый | „ | светлокрасный |
| 17 | 5 *г* фаянсовой массы + 5 *куб. см* 50% раствора $FeCl_3$ | „ | „ | „ | „ |
| 18 | 5 *г* массы каменного товара + 5 *куб. см* 50% марганцевого раствора | „ | „ | „ | „ |
| 19 | 5 *г* прокален. кремнезема + 5 *куб. см* 50% марганцевого раствора | светло-кирпично-красн. | бесцветный | „ | пинк (гвозд.) |
| 20 | 5 *г* прокаленного глинозема + 5 *куб. см* 50% марганцевого раствора | красновато-коричневый | „ | „ | светлокоричневый |
| 21 | 5 *г* цетлицк. каолина + 5 *куб. см* 50% марганцевого раствора | серо-коричневый | „ | „ | фиолетово-коричневый |
| 22 | 5 *г* фарфоровой массы + 5 *куб. см* 50% марганцевого раствора | черно-коричневый | „ | „ | „ |
| 23 | 5 *г* фаянсовой массы + 5 *куб. см* 50% марганцевого раствора | „ | „ | „ | „ |
| 24 | 5 *г* массы каменного товара + 5 *куб. см* 50% марганцевого раствора | „ | „ | „ | „ |
| 25 | 5 *г* прокаленного кремнезема + + 5 *куб. см* 50% марганцевого раствора | коричневый | „ | „ | „ |

случаях этого не получается. Так, например, усиление эффекта красителя, углубление его или улучшение тона в чистоте и глубине особенно бросаются в глаза на черепках из фаянсовой массы. Что же касается до фарфора и каменного товара, то повторное пропитывание с дальнейшей обработкой вызывает мало изменений по сравнению с первоначальным результатом.

Можно получить и смешанные тона окрасок, применяя смеси раствора:

a) 25% кобальтового нитрата + 25 % хромового нитрата,
b) 25% хлорного железа + 25% марганцевого нитрата,
c) 25% кобальтового нитрата + 25% марганцевого нитрата,
d) 25% хромового нитрата + 25% хлорного железа,
e) 25% хромового нитрата + 25% марганцевого нитрата.

Пропитываются этими смесями те же основы (a—e), которые были указаны выше, причем они подвергаются такой же обработке.

На фарфоре и каменном товаре тон кобальтовой окиси в присутствии окиси хрома, как и следует ожидать, сдвигается в зеленый; от окиси железа цвет переходит в черный; от окиси марганца наблюдается незначительное просветление. В глазури окись железа от добавки окиси марганца не дает более интенсивной окраски, между тем как окись хрома дает оттенения в светло- и темнокоричневые цвета; при глиноземе, как основе, получился оттенок фиолетовый. Краситель „d" вызывает на фарфоре слаборозовое окрашивание; на глиноземной основе обнаружился красивый красный „пинк". Раствор „е" дает на фаянсе глубокотемный чистый коричневый тон.

Таким образом смешанные растворы могут дать подглазурные краски всевозможных оттенков. Этот метод приготовления красителей для подглазурных красок был предложен в первый раз Пукаллом (Pukall) и заслуживает внимания по своей простоте. Для использования его с целью безошибочного применения в керамике надо располагать чистыми препаратами для получения первоначальных тонов и оттенков. Смешивая растворы во всевозможных количествах, можно получить бесконечное число оттенков. Кроме того в качестве пропитываемых растворами основ мы брали 6 тел; это число можно увеличить путем введения новых тел или первоначальных смесей (a—e). Выше нами приведена таблица результатов опытов.

Надо заметить, что применение этого способа требует дополнительного обжига на нанесенной на черепок краски для выжига органического вещества, приклеивающего краситель к черепку, что удорожает применение этого способа. [1] Этот способ может быть пригоден для печатного товара.

## Б. МУФЕЛЬНЫЕ КРАСКИ

Муфельные (надглазурные или плавкие) краски состоят из красителей в соединении с флюсом (плавнем), который должен соответствовать свойствам (особенностям) красителя. Так как муфельные краски наносятся на глазурь, то от них требуется, чтобы они приставали к ней, имели красивый блеск и не отскакивали.

Одной из известнейших шкал муфельных красок является та, которую Броньяр опубликовал в своем руководстве „Traité des Arts Céramiques" и которой мы будем дальше пользоваться". [2]

---

[1] Введение вместо глицерина таннина или другого дубителя устраняет необходимость дополнительного прокаливания.

[2] Это руководство до сего времени может считаться классическим.

Сообщенные Броньяром флюсы (семь) содержат свинец-силикаты или боросиликаты, за исключением VII; флюсы I, II, IIa и VI — самые важные. Флюсы эти имеют следующий состав (в %):

| | I | II | IIa | III | IV | V | VI |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 25,40 | 22,46 | 16,83 | 33,40 | 15,98 | 5,69 | 10 |
| $B_2O_3$ | — | 7,51 | 11,12 | 38,40 | 36,06 | 17,59 | 10 |
| PbO | 74,60 | 66,40 | 67,34 | 11,00 | 47,96 | 76,72 | 79 |
| $Na_2O$ | — | 3,40 | — | 17,16 | — | — | — |

Флюсы эти носят названия:

Свинцовый флюс (для синего цвета и других железных красных цветов).

Серый флюс (для серых, желтых, светлокоричневых и железных красных красок).

Карминный флюс (для кармина и светлого пурпура).

Пурпуровый флюс (для пурпура и смешанного фиолета).

Фиолетовый флюс (для фиолета).

Зеленый флюс (для хромовой зелени, сине-зеленой краски, желто-зеленой и т. д.).

Флюс — основной азотнокислый висмут — служит флюсом для золота с прибавлением $^1/_{12}$ кальцинированной буры (жженой буры). Флюсы I—VI получаются сплавлением смесей (в вес. частях):

| | I | II | IIa | III | IV | V | VI |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Кварцевого песка | 25 | 22,22 | 15 | 33,33 | 12,50 | 5,00 | 9 |
| Сурика | 75 | 66,66 | 60 | 11,11 | 37,50 | 67,50 | 73 |
| Жженой буры | — | 11,11 | 25 | 55,55 | — | — | — |
| Кристаллической борн. кисл. | — | — | — | — | 50,00 | 27,50 | 18 |

Различают мягкие и твердые (жесткие) муфельные краски.[1]

Однако здесь рассматриваются исключительно мягкие флюсы, о которых и идет речь:

## Белая эмаль

| | | |
|---|---|---|
| № 1 | Кварцевого песка | 53 в. ч. |
| | Кальцина (с 15% олова + 85 свинца | 26 „ „ |
| | Поташа | 21 „ „ |
| № 2 | Жженой буры | 1 „ „ |
| | Окиси олова | 14 „ „ |
| | Белого мышьяка | 4 „ „ |
| | Хрустального стекла | 68 „ „ |

Хрустальное стекло из смеси

| | |
|---|---|
| Кварцевого песка | 45 в. ч. |
| Сурика | 37 „ „ |
| Поташа | 18 „ „ |

Белая эмаль для смеси получается смешиванием флюса № I с белой эмалью № 2.

## Синие краски

| | | |
|---|---|---|
| Индиго | Углекислого кобальта | 19 в. ч. |
| | Углекислого цинка | 26 „ „ |
| | Флюса № II | 61 „ „ |
| Турецкий синий | Квасцов | 92 „ „ |
| | Углекислого кобальта | 6 „ „ |
| | Углекислого цинка | 2 „ „ |

[1] См. главу III. Свинцовые флюсы (по Берделю).

Растворяют квасцы в воде и углекислые соли в соляной кислоте и смешивают с раствором вместе. Потом осаждают содой и промывают осадок; после прокаливания до вишневокрасного цвета остаток принимает окраску турецко-синего цвета; при более высокой температуре цвет переходит в фиолетовый.

Для красителя берут флюс из:

| | | |
|---|---|---|
| Кварцевого песка | | 60 в. ч. |
| Сурика | | 20 „ „ |
| Кристаллич. борной кислоты | | 20 „ „ |
| Воздушно-синий | Углекислого кобальта | 11 „ „ |
| | Углекислого цинка | 22 „ „ |
| | Флюса № II | 67 „ „ |

При изменении отношения составных частей получаем:

| | | |
|---|---|---|
| Небесно-голубой | Углекислого кобальта | 7 в. ч. |
| | Углекислого цинка | 14 „ „ |
| | Флюса № II | 29 „ „ |
| Королевско-голубой | Углекислого кобальта | 29 „ „ |
| | Кварцевого песка | 29 „ „ |
| | Поташа | 42 „ „ |

## Зеленые краски

Приготовляют прежде всего следующий краситель, который сильно прокаливают: [1]

| | | |
|---|---|---|
| Сине-зеленый краситель | Окиси хрома | 60 в. ч. |
| | Углекислого кобальта | 25 „ „ |
| | Углекислого цинка | 25 „ „ |

и для краски берут:

| | |
|---|---|
| Красителя | 20 в. ч. |
| Флюса № III или VI | 80 „ „ |

Для получения темнозеленого красителя прокаливают:

| | | |
|---|---|---|
| Темнозеленый краситель | Углекислого кобальта | 25 в. ч. |
| | Окиси хрома | 75 „ |

и берут:

| | |
|---|---|
| Красителя | 25 в. ч. |
| Флюса № III или VI | 75 „ „ |

Для мейснерской зелени приготовляют подобный же краситель, который смешивают со следующим флюсом:

| | | |
|---|---|---|
| Флюс А | Кварцевого песка | 18 в. ч. |
| | Борной кислоты | 9 „ „ |
| | Сурика | 73 „ „ |

Для получения краски берут 16,5 ч. красителя и 83,5 ч. флюса А. Прибавлением желтой получают светлозеленую и зелено-желтую краску.

| | Светло-зеленый А | Зелено-желтый В | |
|---|---|---|---|
| Красителя | 12.5 | 9,25 | в. ч. |
| Желтой | 25,0 | 72,25 | „ „ |
| Флюса | 62,5 | 18,50 | „ „ |

[1] Обращаю внимание на сильное прокаливание до образования шпинелей (см. подглазурные краски).

Желтая А и желтая В получаются из:

| | A | B | |
|---|---|---|---|
| Окиси сурьмы | 14,5 | 4,50 | в. ч. |
| Окиси цинка | 9,0 | 4,50 | „ „ |
| Желтой окиси железа | 4.5 | — | „ „ |
| Флюса А | 72,0 | — | „ „ |
| Кварца | — | 18,25 | „ „ |
| Сурика | — | 72,75 | „ „ |

Для сине-зеленой краски применяют только флюс В.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Сине-зеленый краситель | Красителя | 5,75 | в. ч. |
| | Окиси цинка | 5,75 | „ „ |
| | Окиси олова | 5,75 | „ „ |
| | Флюса А | 16,75 | „ „ |
| | Флюса В | 66,00 | „ „ |
| Флюс В | Сурика | 34,50 | „ „ |
| | Кварца | 24,00 | „ „ |
| | Каолина | 12,00 | „ „ |
| | Полевого шпата | 12,00 | „ „ |
| | Кристал. борной кислоты | 17,50 | „ „ |

## Желтые краски

| | | | |
|---|---|---|---|
| № 1 | Сурьмянокислого калия | 7 | в. ч. |
| | Углекислого цинка | 14 | „ „ |
| | Флюса № IIa | 79 | „ „ |
| № 2 | Желтого № I | 33 | „ „ |
| | Белой эмали | 67 | „ „ |
| № 3 | Сурьмянокислого калия | 14 | „ „ |
| | Углекислого цинка | 7 | „ „ |
| | Флюса № IIa | 79 | „ „ |
| № 4 | Сурьмянокислого калия | 17 | „ „ |
| | Углекислого цинка | 4 | „ „ |
| | Окиси железа | 4 | „ „ |
| | Флюса | 75 | „ „ |
| № 5 | Окиси урана | 25 | „ „ |
| | Флюса № 1 или 2 | 75 | „ „ |

№№ 1, 3, 4, 5 — сплавляются.

## Красный краситель

С окисью железа получают все окрашивания, начиная от оранжево-красного до темнофиолетово-красного. К 1 ч. красителя прибавляют 3 ч. флюса II и IIa.

## Кораллово-красный краситель

Последний получается сплавлением желтого хромовокислого свинца ($PbCrO_4$) с немного кислым флюсом:

| | | |
|---|---|---|
| Желтого свинцового хромата ($PbCrO_4$) | 25 | в. ч. |
| Флюса | 75 | „ „ |

Сплавить.

Флюс состоит из:

| | | |
|---|---|---|
| Сурика | 85 | в. ч. |
| Кварцевого песка | 15 | „ „ |

## Коричневый краситель

В качестве красителя для желто-коричневого цвета берут окись железа и прибавляют к ней цинк в виде окиси или в виде углекислой соли:

| | | |
|---|---|---|
| Желтой окиси железа | 8 | в. ч. |
| Углекислого цинка | 15 | „ „ |
| Флюса № II | 77 | „ „ |

Для получения очень темных красок можно прибавлять до 23 ч. окиси железа и уменьшить несколько содержание углекислого цинка; для получения светлых красок увеличивают до 80% количество флюса (уменьшая прочие составные части).

Красно-коричневые красители содержат окись железа с некоторым количеством окиси марганца или кобальта:

| | |
|---|---|
| Коричневой окиси железа | 25,0 в. ч. |
| Флюса | 75,0 „ „ |
| Осажденной окиси железа | 12,1 „ „ |
| Углекислого кобальта | 3,0 „ „ |
| Углекислого цинка | 13,2 „ „ |
| Флюса № IIa | 72,7 „ „ |

Если увеличить содержание кобальта, то получим коричневый цвет вроде сепии:

| | |
|---|---|
| Осажденной окиси железа | 11,8 в. ч. |
| Углекислого цинка | 11,8 „ „ |
| Углекислого кобальта | 5,8 „ „ |
| Флюса № IIa | 70,6 „ „ |

### 1. Пурпур и кармин

Это—золотые краски, приготовляемые из кассиевого пурпура. Пурпуровый осадок получают, если раствор хлорного золота обрабатывают хлористым оловом. Применяемые способы получения многочисленны; здесь мы хотим воспроизвести способ Бюнеля.

Растворяют 15 *г* олова в царской водке, состоящей из 4 ч. азотной кислоты, 1 ч. соляной кислоты и 10 ч. воды, разводят раствор водою до 15 *л* и медленно вливают этот раствор при продолжительном перемешивании в разбавленный до того же объема раствор золота; на каждые 15 *г* олова берут 5 *г* золота (растворив его в царской водке).

Можно также осадить золото двойной солью хлористых олова и аммония.

Для дальнейшей обработки Броньяр рекомендует следующее.

Влажный осадок распределяют на стеклянной дощечке и смешивают с тройным количеством флюса; затем прибавляют еще несколько зерен хлористого серебра, растирают самым тщательным манером и убеждаются пробой на обжиг в том, правильна ли краска.

Увеличивая количество флюса, получают мягкий кармин; слишком матовый тон требует увеличения прибавки флюса; напротив, желтоватый тон требует уменьшения хлористого серебра. Для введения хлористого серебра рекомендуется последнее слегка профриттовать с карминным флюсом. Кармины всегда содержат серебро. Если понизить содержание серебра в флюсе, то цвет переходит в пурпур; без серебра он был бы фиолетовым. Для получения золотого фиолета смешивают одинаковые объемы пурпура и флюса № I или VI. Избытком свинца в флюсе кармин переводится в фиолет.

По Тепах'у растворяют 5 *г* нейтрального хлорного золота в 10 *л* дестиллированной воды и осаждают 7,5 *г* раствора хлорного олова уд. веса 1,7. Как и раньше, приливают реактив медленно, при постоянном перемешивании. Осадо́к отстаивается, если прибавить несколько капель серной кислоты. Влажный пурпур смешивают с 10 *г* флюса и растирают; к сухой смеси прибавляют еще 0,5 *г* углекислого серебра. Если хотят приготовить светлый пурпур, то растворяют 0,5 *г* нейтрального хлорного золота в 10 *л* воды, осаждают 2 *г* вышеупомянутого раствора хлористого олова и растворяют с 5 *г* олова в царской водке. В раствор,

окрашенный в темнокрасный цвет, приливают 50 *г* аммиака, смешивают промытый и еще влажный осадок с 20 *г* флюса и высушивают. Потом растирают его с 3 *г* углекислого серебра.

Новый способ состоит в приготовлении каолинового осадка, причем золото осаждается, как указано раньше.

Размешивают 24,5 *г* каолина в 8 *л* воды и прибавляют 0,5 *г* золота, растворенного в царской водке. Осаждение проводится 2,5 *г* олова в виде хлористого олова ($SnCl_2$); последний раствор приливается по каплям и при постоянном перемешивании. Тогда оседает розовый осадок, который водою разбавляют до 500 *куб. см.*

Весьма удачен способ приготовления кармина и пурпура по Берге (Sprechs. 1912 г., стр. 436).

Способ его сводится к следующему:

I) 4,6 *г* алюминиевых квасцов $[Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O]$ растворяют в 1 *л* дестиллированной воды.

II) 1 *г* хлорного золота, употребляемого для фотографических целей, растворяют также в 1 *л* воды.

III) 85 *куб. см* этого раствора (→0,05 *г* чистого Au) доливают до 1 *л*. Раствор I смешивают с раствором III в 3. литровой колбе и нагревают до кипения, приливают 3 капли глицерина, продолжают нагревать, затем приливают раствор поташа до получения щелочной реакции на лакмусовую бумажку. Продолжают кипятить, прибавляют еще каплю глицерина. Кипятят до появления розового, а затем карминного цвета; кипятят около 1 часа. После этого появляется хлопьевидный осадок карминного цвета; по охлаждении осадок оседает на дно колбы; его отфильтровывают и промывают. Способ Берге (как он описан здесь) был проверен и дает весьма удовлетворительные результаты. Много зависит здесь от разбавления: чем больше растворы разбавляются, тем лучший эффект при этом получается.

Краска состоит из:

| | |
|---|---|
| Флюса | 2,5 *г* |
| Флюса с 2% серебра | 2,5 „ |
| Осадка | 14,8 *куб. см* |

Флюс приготовляется из смеси:

| | |
|---|---|
| Жженой буры | 26,36 *г* |
| Полевого шпата | 9,82 „ |
| Сурика | 16,38 „ |
| Кварцевого песка | 34,32 „ |
| Соды (кальцин.) | 3,21 „ |
| Мела | 3,51 „ |

## Черный краситель

| | |
|---|---|
| Углекислого кобальта | 10 *г* |
| Осажден. окиси железа | 8 „ |
| Флюса № IIa | 82 „ |

Необходимо фриттовать (т. е. прокалить до сплавления).

Окраска изменяется в зависимости от количества красителя: глубокий черный цвет получают с:

| | |
|---|---|
| Углекислого кобальта | 11 *г* |
| Осажд. окиси железа | 11 „ |
| Флюса № IIa | 78 „ |

С окисью иридия получают красивую черную краску:

| | |
|---|---|
| Окиси иридия | 25 |
| Флюса | 75 |

## Серый краситель

Разбавляют черный краситель окисью цинка и получают серую краску:

| | | |
|---|---|---|
| Серый краситель | Углекислого кобальта | 6 г |
| | Желтой окиси железа | 13 „ |
| | Углекислого цинка | 13 „ |
| | Флюса № IIа | 68 „ |

В главе III нами были указаны 8 глазурей Берделя с низкими температурами плавления. Эти свинцовые глазури признаны им неядовитыми. Они могут служить также и флюсами для муфельных красок. Так, Берделем были испробованы глазури 2, 3, 8, 4 и 5 со следующими красителями: [1] 1) пурпуром, 2) легкоплавкой смесью для желто-красного и оранжево-красного, 3) трудноплавкой смесью для черного, 4) стойкой в огне смесью для зеленого и 5) красителем для синего (фосфорнокислый кобальт). Различные красители вполне соединялись с флюсами, и краски соответствовали всем требованиям, поставленным в химическом отношении. В лаборатории Х. Т. И. [2] флюсы Берделя были испробованы и рекомендуются для фаянсовых муфельных красок (особенно для пурпура и кармина).

## 2. Дополнение к подглазурным краскам

Интересны опыты изменения тона в подглазурных красках, произведенные Берге при помощи титановой кислоты и рутила (Sprechsaal, 1913, стр. 207). Количество прибавляемой титановой кислоты к красителю быле 1—2 ч. $TiO_2$ на 1 часть окрашивающего окисла. Для получения красителя поступают самым простым образом. Рутил или титановая кислота с соответственными окисями растираются в мокром виде и после сушки прокаливаются. Нанесение на обожженный черепок производилось отчасти без применения фритты, отчасти с применением последней. Затем краски прокаливались при температуре плавления серебра, и уже потом черепок покрывался глазурью. Все пробы были обожжены на полевошпатовом фаянсе, каменном товаре и на мягком фарфоре (последний при обжиге SK—9), Соответствующие глазури были следующие:

а) для фаянса:

$$2{,}0SiO_2 \left\{ \begin{matrix} 0{,}15Al_2O_3 \\ 0{,}40B_2O_3 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} 0{,}4PbO \\ 0{,}2MgO \\ 0{,}1K_2O \\ 0{,}3_2CaO \end{matrix}$$

приготовленные сплавлением смеси:

| | |
|---|---|
| Сурика | 91,2 в. ч. |
| Магнезита | 16,8 „ „ |
| Полевого шпата | 55,6 „ „ |
| Мрамора | 30,0 „ „ |
| Цетлицкого каолина | 12,0 „ „ |
| Кристаллической борной кислоты | 49,6 „ „ |
| Гогенбокского песка | 73,0 „ „ |
| Всего | 329,1 в. ч. |

б) для каменного товара:

$$3{,}5SiO_2\,0{,}4Al_2O_3 \left\{ \begin{matrix} 0{,}4CaO \\ 0{,}2K_2O \\ 0{,}1MgO \end{matrix} \right.$$

из смеси:

| | |
|---|---|
| Полевого шпата | 111,2 в. ч. |
| Цетлицкого каолина | 51,6 „ „ |
| Гогенбокского песка | 114,0 „ „ |
| Мрамора | 70,0 „ „ |
| Магнезита | 8,4 „ „ |
| Всего | 355,2 в. ч. |

[1] О красителях см. „Надглазурные краски“.

[2] Харьковский технологический институт.

в) для фарфора:

$$9SiO_2 \cdot 0,9\,Al_2O_3 \left\{ \begin{array}{l} 0,5K_2O \\ 0,5MgO \end{array} \right.$$

из смеси:

| | | |
|---|---|---|
| Полевого шпата . . . . . . . . . . . . . . | 278,0 | в. ч. |
| Цетлицкого каолина . . . . . . . . . . . . | 103,2 | " " |
| Гогенбокского песка . . . . . . . . . . . | 312,0 | " " |
| Магнезита . . . . . . . . . . . . . . . . | 42,0 | " " |
| Всего . . . | 735,2 | в. ч. |

Гладкий обжиг (т. е. с глазурью) для фаянса производился при SK—010 в муфеле: для каменного товара при SK—7 и для фарфора при SK—10 в фарфорой печи.

Титановая кислота на соответствующих черепках изменяла оттенок красок, причем каждый черепок реагировал по-своему. Относительно фарфора надо заметить еще следующее: эффект действия титановой кислоты на фарфоре усиливался благодаря восстановительному действию огня фарфоровой печи, причем очевидно получается низший окисел титана, сообщающий черепку окраску от серого до черного цвета подобно тонко распределенным металлам (особенно тогда, когда титановая кислота была взята в смеси с молибденовой и вольфрамовой кислотами и соответствующим окислом). Таким образом для фарфора и каменного товара титановая кислота с вольфрамовой или молибденовой кислотой (или их смесью) может вполне заменить дорогие металлы платиновой группы (обжиг на остром огне фарфоровой печи).

Что же касается фаянса, то $TiO_2$ или рутил в соединении с обычными окисями металлов дают заслуживающие внимания окраски, из которых следует указать на оливково-зеленые, желтые и коричневые.

Например:

Фаянс

| | | |
|---|---|---|
| титановой кислоты . . . | 2 ч. | Темнооливковый тон |
| окиси хрома . . . . . . | 1 ч. | |
| титановой кислоты . . . | 2 ч. | Глубокожелтый тон |
| углекисл. никеля . . . . | 1 ч. | |
| титановой кислоты . . . | 1 ч. | Светлозеленый тон |
| гидрата глинозема . . . | 1 ч. | |
| окиси меди . . . . . . | 1 ч. | |
| титановой кислоты . . . | 2 ч. | Коричнево-фиолетовый тон |
| окиси марганца . . . . . | 1 ч. | |
| титановой кислоты . . . | 10 ч. | Бледножелто-коричневый тон |
| окиси марганца . . . . | 1 ч. | |
| рутила . . . . . . . . . . | 5 ч. | Коричнево-желтый |
| молибденовой кисл. . . . | 1 ч. | |
| вольфрамовой " . . . | 1 ч. | |

Интересен опыт получения окрашенной глазури в красный цвет при помощи кобальта. Известно, что окись хрома в зависимости от температуры обжига и среды дает как зеленый, так и красный краситель (с переходами в фиолетовый тон.

R. T. Stull и G. H. Baldwin сделали попытку получить красный цвет также с кобальтом. Приводим рецепт, выработанный ими для глазури, окрашенной кобальтом в красный цвет; глазурь соответствует формуле Зегера:

$$\left. \begin{array}{l} 0,2Na_2O \\ 0,6MgO \\ 0,2CaO \end{array} \right\} 1,4B_2O_3 \cdot 1,0SiO_2$$

приготовленная сплавлением смеси:

| | |
|---|---|
| Кальцинированной соды | 212 в. ч. |
| Углекислой магнезии | 504 „ „ |
| Окиси кобальта | 165 „ „ |
| Борной кислоты | 1 860 „ „ |
| Песка (кремния) | 600 „ „ |

Сплавленная глазурь дает красивый пурпурово-красный цвет при SK-02. Следовательно, она может быть использована только на фарфоре при температуре обжига глазурованного черепка SK-02. Присутствие окиси свинца и окиси алюминия изменяет окраску красителя в синий цвет. Бура при сплавлении с окисью кобальта дает синий цвет (так как борат кобальта — синий). Но смесь магнезии и окиси кобальта, нагретая до красного каления, дает пинк-цвет. С повышением температуры красный цвет усиливается. С увеличением количества $SiO_2$ или уменьшением $MgO$ — красный цвет убывает, синий же прибывает. Борная кислота, вводимая в смеси $MgO$ и $Co_2O_8$, не мешает красному цвету, но способствует плавкости сплава. Благодаря этому можно получить глазурь, плавящуюся при SK-02 (Keram. Rundschau, 1913, стр. 337—338).

---

## ГЛАВА V

# ГЛАЗУРИ ДРУГОГО ВИДА, ЛЮСТРЫ И ПОКРЫТИЕ МЕТАЛЛАМИ

## 1. Кристаллические глазури

В первой главе мы затронули вопрос об образовании кристаллических глазурей, причем нами было указано, что последние обыкновенно получаются на изделиях, требующих высокого и продолжительного обжига (фарфоре и каменном товаре — Steinzeug). Прибавки, которые могут вызвать кристаллические выделения в глазурях, следующие: 1) избыток окиси железа, хрома и марганца, 2) избыток титановой кислоты (в виде рутила) и 3) избыток окиси цинка. К свойству основной глазури, а также к продолжительности обжига и охлаждения сводится выявление правильной кристаллизации. Естественно также, что и высота обжига имеет решающее значение.[1]

Для этого необходимо, чтобы соответствующая глазурь была пересыщена требуемым окислом при самом фриттовании. Правильно выбирать глазурь более мягкую и бедную глиноземом, потому что последний противодействует кристалловыделению. Кристаллические окислы добывают таким образом, что любое соединение (например, железные квасцы, сернокислый марганец, хромовые квасцы или хромпик) смешивают в разных частях с поваренной солью и подвергают в огнеупорном тигле сильному прокаливанию при такой высокой температуре, какую только можно получить.[2] Подходящей основной глазурью является, например, следующая:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}1Na_2O \\ 0{,}2CaO \\ 0{,}7PbO \end{matrix}\right\} 0{,}05Al_2O_3 \left\{\begin{matrix} 2{,}1SiO_2 \\ 0{,}2B_2O_3 \end{matrix}\right.$$

При фриттовании она насыщается соответствующими окислами; для ее приготовления берут смесь (в вес. частях):

---

[1] О кристаллических глазурях на фарфоровом бисквите см. Jour. Amer. Cer. Soc., 1928, № 3, стр. 125, работа Seiji Kondo.

[2] В фарфорообжигательной печи (см. подглазурные краски — шпинели).

| | | |
|---|---|---|
| Буры в виде порошка (кристаллич.) | 38,2 | Фриттуют |
| Известкового шпата ($CaCO_3$) | 10,0 | |
| Сурика | 70,0 | |
| Кварцевого песка | 120,0 | |
| Окиси | X | |

X = 40 в. ч. окиси железа
= 40 „ „ окиси марганца
= 40 „ „ окиси хрома

| | |
|---|---|
| Фритты | 250,0 в. ч. |
| Каолина | 12,9 „ „ |

Все это перемалывают вместе.

Такая глубоко окрашенная глазурь смешивается с 2—10% кристаллических окисей и пробуется при правильной обжиговой температуре, лежащей между SK-09 и SK-2.

Для кристаллических глазурей с рутилом рекомендуется щелочно-известковая глазурь, которая является сравнительно более легкоплавкой и может быть использована как наплавная глазурь.

Приведем в качестве примера следующий состав глазури:

Основная глазурь

$$\left.\begin{matrix}0{,}25Na_2O\\0{,}35K_2O\\0{,}40CaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}05Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix}2{,}0SiO_2\\0{,}5B_2O_3\end{matrix}\right.$$

Требуется для нее смесь:

| | | |
|---|---|---|
| Фриттовать | Буры кристаллической в виде порошка | 96,5 в. ч. |
| | Селитры | 70,7 „ „ |
| | Мрамора | 40,0 „ „ |
| | Песка кварцевого | 114,0 „ „ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Фритта, Каолин | перемалываются | Фритты | 100 в. ч. |
| | | Каолина | 13 „ „ |

Эту глазурь смешивают с 5—25% рутила, а также с 0,5—2% окиси хрома, окиси кобальта, окиси меди, 5—10% окиси железа, окиси марганца, окиси урана, окиси никеля и т. д. Когда употребляют эту глазурь как наплавную, то увеличивают кислотность при том же количестве прочих веществ (рутила), например:

$$\left.\begin{matrix}0{,}25Na_2O\\0{,}35K_2O\\0{,}40CaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}05Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix}2{,}50SiO_2\\0{,}25TiO_2\\0{,}50B_2O_3\end{matrix}\right.$$

Затем к фритте на 150 в. ч. прибавить каолина 13 в. ч. и соответствующих окисей металла.

Температура обжига лежит между SK-08 и SK-4.

Цинковая глазурь основная:

$$\left.\begin{matrix}0{,}15K_2O\\0{,}20CaO\\0{,}65ZnO\end{matrix}\right\}\ 2SiO_2\ 0{,}5B_2O_3$$

Берется смесь:

| | | |
|---|---|---|
| Селитры (калиевой) | 30,3 в. ч. | Фриттуют и перемалывают |
| Мрамора | 20,0 „ „ | |
| Окиси цинка | 53,0 „ „ | |
| Кварц. песка | 120,0 „ „ | |
| Борной кислоты | 62,0 „ „ | |

Эту глазурь наносят на черепок и на нее уже наносят щелочной цинковый силикат, измельченный грубо в виде чешуек.

Щелочной цинковый силикат:

$$\left.\begin{matrix}0{,}15K_2O\\0{,}85ZnO\end{matrix}\right\} 2{,}5SiO_2.\ 0{,}3B_2O_3$$

Приготовляется из смеси (в вес. частях):

| | | |
|---|---|---|
| Селитры . . . . . . . . . . . . | 30,3 в. ч. | Фриттуют и грубо измельчают |
| Окиси цинка . . . . . . . . . . | 69,0 „ „ | |
| Кварцевого песка . . . . . . . . | 150,0 „ „ | |
| Кристал. борной кислоты . . . . | 49,0 „ „ | |

Обе глазури — основная и силикатная — могут быть, конечно, окрашены всеми возможными одновременно профриттованными окисями. Температура — между SK-06 и SK-6 (Sprechsaal, 1907, стр. 335).

Для тонкого каменного товара, а также для фаянса проф. Пукалл (Sprechsaal, 1908, стр. 488 и т. д.) рекомендует глазурь формулы:

$$\left.\begin{matrix}0{,}50PbO\\0{,}15K_2O\\0{,}15Na_2O\\0{,}10CaO\\0{,}10BaO\end{matrix}\right\} 0{,}1Al_2O_3 \left\{\begin{matrix}2{,}7SiO_2\\0{,}3B_2O_3\end{matrix}\right.$$

Приготовляемую из смеси:

| | |
|---|---|
| Калиевой селитры . . . . . . . . . . . . | 10,10 в. ч. |
| Полевого шпата . . . . . . . . . . . . . | 55,60 „ „ |
| Кристаллич. буры . . . . . . . . . . . . | 57.30 „ „ |
| Мрамора в порошке . . . . . . . . . . . | 10.00 „ „ |
| Углекислого бария (витерит) . . . . . . . | 19,74 „ „ |
| Сурика . . . . . . . . . . . . . . . . . | 114,16 „ „ |
| Песка Гогенбокского . . . . . . . . . . . | 126,00 „ „ |
| | 392,90 в. ч. |

Эта смесь расплавляется при SK-7 и под названием фритты А с прибавлением рутила и различных количеств нефриттованной смеси служит в качестве исходного пункта для целого ряда проб.

Например:

| | |
|---|---|
| Глазурной фритты А . . . . . . . . . . . | 100 в. ч. |
| Рутила . . . . . . . . . . . . . . . . . | 15 „ „ |
| Окиси меди . . . . . . . . . . . . . . . | 6 „ „ |
| | 121 в. ч. |

Такая глазурь требует температуры обжига при SK-4. Кроме CuO можно прибавить еще немного гидрата окиси марганца (на вышеупомянутую смесь — 3 в. ч.). Глазурь лучше всего дает окраску при температурах между SK-4 и 7.

Фритта глазури D:

$$\left.\begin{matrix}0{,}36PbO\\0{,}25CaO\\0{,}17Na_2O\\0{,}12K_2O\\0{,}10MgO\end{matrix}\right\} 0{,}28Al_2O_3 \left\{\begin{matrix}3.50SiO_2\\0{,}34B_2O_3\end{matrix}\right.$$

получается из смеси:

| | |
|---|---|
| Магнезита . . . . . . . . . . . . . . . . | 8,40 в. ч. |
| Полевого шпата . . . . . . . . . . . . . | 66,72 „ „ |
| Цетлицкого каолина . . . . . . . . . . . | 41.28 „ „ |
| Песка Гогенбокского . . . . . . . . . . . | 147,60 „ „ |
| Кристаллич. буры . . . . . . . . . . . . | 64,94 „ „ |
| Мрамора (порошок) . . . . . . . . . . . | 25,00 „ „ |
| Сурика . . . . . . . . . . . . . . . . . | 82,20 „ „ |

При приготовлении фритты смесь делят на две части; одна из них состоит из:

Фритты { 77,0 в. ч. Гогенбокского песка, 64,9 „ „ кристаллической буры, 82,2 „ „ сурика

Эту часть плавят отдельно; другую часть прибавляют при помоле так, чтобы на 192,22 в. ч. фритты приходилось:

| | |
|---|---|
| Магнезита | 8,40 в. ч. |
| Полевого шпата | 66,72 „ „ |
| Цетлицкого каолина | 41,28 „ „ |
| Гогенбокского песка | 70,00 „ „ |
| Мрамора | 25,00 „ „ |

Полученная таким образом смесь тщательно перемешивается и служит под названием глазури D для многих кристаллических глазурей, из которых две следующие признаются лучшими:

Глазури D — 100 в. ч.; рутила — 10,8; окиси меди — 10,0; окиси марганца — 2,8; ангидрида вольфрамовой кислоты — 1,32 и ангидрида молибденовой кислоты — 2,00.

Глазури D — 100,0 в. ч.; рутила — 12,0; окиси меди — 10,0; гидрата окиси железа — 2,8; гидрата окиси марганца — 1,32; ангидрида вольфрамовой кислоты — 0,15. Лучшая температура обжига при SK-7 в муфеле на сильном огне.

Наконец, Пукалл приводит рецепт очень хорошей кристаллической глазури (не фриттованной, а сырой):

$$№ 22 \left\{ \begin{matrix} 0{,}9PbO \\ 0{,}1K_2O \end{matrix} \right\} 0{,}1Al_2O_3 \cdot 2{,}0SiO_2,$$

получаемой смешиванием:

| | |
|---|---|
| Полевого шпата | 55,6 в. ч. |
| Окиси свинца | 200,7 „ „ |
| Гогенбокского песка | 84,0 „ „ |
| | 340,3 в. ч. |

С прибавлением 10% рутила и 2% ванадиевоаммониевой соли и при температуре обжига между SK-4—7 получаются красивые и большие кристаллические звезды, которые при восстановлении кажутся металлически-серыми.

Все свои опыты Пукалл производил с черепком тонкого каменного товара состава:

| | |
|---|---|
| Глинистого вещества | 45,0 в. ч. |
| Кварца | 43,0 „ „ |
| Полевого шпата | 12,0 „ „ |
| | 100,0 в. ч. |

На основании своих исследований, Пукалл пришел к следующим выводам:

1. Не рекомендуется вплавлять титановую кислоту или рутил в фритту. То же самое относится и к прочим металлическим окисям и добавкам. Нужно прибавлять к фритте добавку при помоле.

2. Глазури, содержащие окиси меди и марганца в соответствующей их смеси, дают лучшие результаты.

3. Кристаллы развиваются лучше всего при температуре около SK-7.

4. Рекомендуется применять легкоплавкие фритты и их смешивать с окисями металлов, рутилом и другими сырыми материалами, которые необходимы для соответственного кристаллообразования, причем глазурь должна быть ими пересыщена.

5. Незначительные добавки молибденовой и ванадиевой кислот способствуют развитию кристаллов. То же самое действие производит и небольшая добавка окиси железа.

6. Тонкий каменный товар особенно пригоден для получения красивых рутиловых кристаллов.

7. Для красивой рутиловой кристаллизации требуется быстрое поднятие температуры до готовности черепка. В медленном охлаждении нет необходимости, если только были налицо условия кристаллообразования и образовались самые кристаллы. Но следует определить период кристаллообразования и обжиг направлять по нему. Сильно восстановительное, а также и сильно окислительное, пламя — не требуется.

8. Когда требуется производить процесс восстановления (для окиси меди), то не рекомендуется начинать его раньше чем на поверхности затвердеет глазурь. Температура восстановления различна для различных условий.

9. Процессом инфильтрации и запаривания удается получить такие красочные оттенки и действия, каких другим путем добиться нельзя. Относительно влияния различных составных частей на образование кристаллов, их рост и красоту см. статьи в Sprechsaal, 1908, стр. 17—33 и 1909, стр. 553.

Относительно щелочно-цинковых глазурей выводы таковы:

1. Из двух щелочей $Na_2O$ во всяком случае более благоприятствует кристаллообразованию, чем $K_2O$.

2. Для кристалловыделения самое действительное отношение цинка к щелочи (при очень высоком содержании $TiO_2$) следующее:

$$\text{от} \left\{ \begin{array}{l} 0{,}3ZnO \\ 0{,}35K_2O \\ 0{,}45Na_2O \end{array} \right. \quad \text{до} \left\{ \begin{array}{l} 0{,}6ZnO \\ 0{,}2K_2O \\ 0{,}2Na_2O \end{array} \right.$$

3. Окись марганца оказывает наибольшее влияние на кристаллообразование и способствует происхождению не только больших, но и красивых (эффектных) кристаллических образований.

4. ZnO имеет стремление давать большие кристаллы, $TiO_2$ — маленькие, распределенные во всей глазурной массе.

5. Нельзя точно определить надежные границы в кислородном отношении; но, повидимому, кислородное отношение 2,8 должно быть самым пригодным (а не обычное в практике таких глазурей).

Пример:

$$\left. \begin{array}{l} 0{,}5ZnO \\ 0{,}3Na_2O \\ 0{,}2K_2O \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} 1{,}33SiO_2 \\ 0{,}07TiO_2 \end{array} \right\}, \text{ т. е. } \frac{2{,}66 + 0{,}14}{1} = \frac{2{,}8}{1} \doteq OR.$$

6. Во многих кристаллических глазурях содержится окись алюминия в количестве 0,05 мол. Окись алюминия, кажется, не ускоряет роста кристаллов; однако, применение ее рекомендуется, так как она умеряет действие жара на глазурь и делает ее применимой в большом температурном интервале. Для введения $Al_2O_3$ рекомендуется прибавление сырой глины (каолина) к фритте; этим самым достигается эффект действия глины на фритту во время жара. [1]

---

[1] Кристаллич. глазури на каменном севрском товаре см. книгу Gragner-Keller'а, стр. 444. О кристаллических глазурях напечатаны две статьи проф. Г. Ю. Жуковского и инж. Б. В. Лютьева за 1937 г. в журналах: „Строительные материалы" № 7 и „Керамика и стекло" № 6.

## 2. Глазури кракле

Под глазурями кракле (Craquelé) понимают происходящую естественным путем сетчатость и петлистость на глазурях; кракле производит особенный эффект при использовании различных красок. Все известные нам способы кракелирования основывались первоначально на глазурных ошибках, которыми потом воспользовались для использования их в виде украшений. Глазури-кракле — известны издавна. Первые, воспользовавшиеся ими в керамике, были китайцы. Они сумели наполнять красками происшедшие в глазури трещины и замыкать их во втором обжиге. Большею частью они применяли, как орнамент, голубую сетку (или синюю) на белом фоне. Отсюда и ведет свое происхождение разнообразие украшений в этой области.

Способы кракелирования можно разделить на три различных группы: 1) способы, основанные на получении трещин в глазури, т. е. на получении тонких остроугольных трещин, которые происходят в ошибочных, уже обожженных глазурях; 2) способ, который основывается на нанесении друг на друга двух глазурей, из которых одна обладает большей усадкой, чем другая, и потому при сушке и на огне разрывается и даже частично отпадает в виде кусков; 3) способ, когда на поверхности глазури во время обжига образуется тонкая пленка (кожица) из веществ, нерастворимых в глазури, но пронизывающих ее трещинами.

1. Первый способ — первоначальное прочное китайское кракле. Для его получения прежде всего требуется глазурь, дающая узкопетлистую сетку трещин, не длинных, но таких, которые беспрестанно образуют углы пересечения. Для известных глазурей рекомендуется прежде всего обжигать их не при такой высокой температуре (насколько они это позволяют). Особенно удается этот способ на фаянсе и тонком каменном товаре. Можно делать глазури менее кислыми, убавляя до $^1/_3$ кремнезема или повышая содержание щелочей и свинца (соды и сурика); в результате такого приема получается необходимая узкопетлистая, четырехугольная сетка; для большего эффекта горячий товар спрыскивают холодной водой. Происшедшие трещины иногда трудно замкнуть во втором обжиге (т. е. равномерно их заклеить). Лучше всего это удается, если просто всю вещь подвергнуть еще раз гладкому обжигу и обжигать при более высокой температуре, чем в первый раз. Но такой прием не всегда удается. Тогда можно помочь делу тем, что на первую глазурь с трещинами наносят вторую глазурь, правильно составленную (более богатую кремнекислотою), и потом ведут более высокий обжиг. Что же касается окрашивания трещин, то проще всего изделие с трещинами поместить в соответствующий раствор солей (азотнокислый кобальт для голубого или синего цвета, медный купорос для зеленого, сернокислый марганец для бурого). По прошествии часа раствор всасывается трещинами в достаточной мере. Потом смывают избыток его с изделия, сушат и производят второй обжиг.

Теперь коснемся кракле для красных китайских глазурей. Китайский красный цвет получается при восстановительном (коптящем) обжиге мягких, содержащих медь глазурей. При светлом обжиге эти глазури прозрачно зелены; при содержании щелочей они имеют цвет турецко-зеленый.

Особенность их заключается в том, что некоторые китайские глазури, если они составлены ошибочно, при гладком обжиге не только обнаруживают неприятный зеленый цвет, но и в общем дают гораздо большее количество нежелательных трещин. Вышеуказанной обработкой можно добиться того, что они становятся густыми и мелкопетлистыми. Но если теперь обжигать глазури правильно в коптящем пламени (восстановительном) так, чтобы они стали красными, то склонность их к трещинообразованию

совершенно исчезает; части с дефектами вполне склеиваются при втором правильном обжиге. Опыты, приводимые Берделем (Berdel), относятся к каменному товару из вестервельдерской глины. Для того чтобы при этом втором обжиге дым (копоть) правильно действовал, дефектные части целесообразно снабжать новым тонким слоем такой же глазури. Тогда прежние трещины выступают в глазури, как глубококрасные петли. Иногда же предварительно пропитывают трещины (вышеуказанным способом) растворами и тем самым получают эффекты в красной глазури разных тонов. Одна из глазурей, пригодная для такого рода обработки, приводится Берделем в качестве примера:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}2Na_2O \\ 0{,}3CaO \\ 0{,}5PbO \end{matrix}\right\} 0{,}08Al_2O_3 \left\} \begin{matrix} 1{,}8SiO_2 \\ 0{,}4B_2O_3 \end{matrix}\right. \text{ с } 1{,}5\% \text{ окиси меди}$$

Смесь для фриттования

| | | |
|---|---|---|
| Кальцинирован. буры . | 40,4 | в. ч. |
| Мрамора ....... | 30,0 | „ „ |
| Сурика ........ | 114,0 | „ „ |
| Кварца ........ | 100,0 | „ „ |

При мельничном помоле

| | | |
|---|---|---|
| Фритты ........ | 280,0 | в. ч. |
| Каолина (отмуч.) .... | 20,6 | „ „ |
| Окиси меди ...... | 4,5 | „ „ |

Изделия, покрытые этой глазурью и обожженные при SK-1—2 в светлом огне, давали некрасивую стекающую глазурь с трещинами; последние можно увеличить холодным спрыскиванием горячего товара. Затем сверху глазуруют такой же глазурью (тонким слоем) и снова обжигают изделия при SK-1—2 на огне с начальным сильным дымом (копотью); при этом получают кракелированную китайскую глазурь с глубококрасной сеткой на красном фоне. Можно также получить сетку, окрашенную в синий или зеленый цвет на красном фоне, если постараться пропитать трещины растворами кобальтовых или хромовых солей и отмыть их избыток.

2. Второй способ кракелирования дает совершенно другой эффект, чем первый способ волосяных трещин с острыми краями. Сетка состоит из змееобразных линий, иногда очень широких, так что между ними образуются целые участки; но часто получается и узкопетлистость. Острые края и углы исчезают. Как выше указано, эта глазурь-кракле воспроизводится тем приемом, что на основную глазурь кладется вторая глазурь с большей усадкой, чем первая. Уже при усушке (а тем более при обжиге) эта вторая глазурь растрескивается, отдельные места ее даже отпадают, но края округляются, причем эти обе глазури друг с другом сплавляются, и таким образом получается указанный эффект. Основная глазурь обжигается на черепке так, как это требуется, и потом покрывается второй глазурью консистенции сливок. Естественно, обе глазури в химическом своем составе должны вполне гармонировать друг с другом; если они и не идентичны, то они позже во время обжига, несмотря на кракле, должны сплавиться в одно целое. Средства для сообщения второй глазури (собственно кракелирующей глазури) требуемой усадки могут быть различными: сюда относятся, например, прибавление ко второй глазури каолина и еще лучше — гидрата окиси глинозема. Но самым простым средством считается прибавка органических коллоидных веществ (например, декстрина, желатина). Плоские или слабо наклонные места бывает не так трудно покрывать толстым кроющим тестом, особенно после предварительного нагревания. Труднее обстоит дело с вертикальными стенками. Но и здесь можно достигнуть приклеивания путем продолжительного вращения и поверты-

вания до тех пор, пока глазурь не высохнет. Следует указать, что употребляемые при этом способе кракелирования глазури не должны быть очень мягкими. Они должны стоять в огне, так как иначе, при сильной их наклонности к стеканию, красивая сетка исчезает и сползает книзу. Если кракелирующая глазурь — бесцветная глазурь, подобная основной глазури, требующая до правильного доведения более высокого обжига, то при более низком огне она плавится уже не вполне, а потому приобретает красивый белый цвет, тем самым вполне прикрывая лежащую под ней окраску черепка. Этим путем на синих и красных, а также на менее мягких китайских глазурях получают своеобразные и красивые эффекты.

3. Третий способ кракелирования — самый простой и доступный. Это, по своей сути, дающая тонкие трещины пленка нерастворимых, соответственно неостеклованных веществ, которые всплывают на поверхность глазури и своими трещинами производят кракелирующий эффект. Такое расстекловывание глазури на поверхности достигается часто увеличением содержания щелочи в сумме оснований глазури, применением фтористых соединений бария и окиси олова. Особенно богатые щелочами баритовые глазури дают такой эффект, который был бы нежелателен, если бы на нем и остановиться в кракле; но вследствие правильных окрасок (большею частью синих или красных) можно добиться вполне благоприятного впечатления. Лучше всего работать с окисью олова, вводя ее в кракелирующую глазурь в количестве не более 4—8%. Для каждой глазури более точные количества могут быть определены путем проб. Необходимо указать на то, что правильно стекающие и особенно красивые китайские глазури, к которым часто прибавляют окись олова, как восстановительный переноситель, — особенно пригодны для подобного рода кракле. Бердель сообщает состав одной из таких китайских красных глазурей:

а) Формула баритовой фритты

$$\left.\begin{matrix}0{,}5Na_2O\\0{,}5BaO\end{matrix}\right\}\begin{matrix}3{,}5SiO_2\\0{,}5B_2O_3\end{matrix}$$

б) Формула медного красителя

$$\left.\begin{matrix}0{,}25Na_2O\\0{,}12CaO\\0{,}12BaO\\0{,}51CuO\end{matrix}\right\}\begin{matrix}2{,}0SiO_2\\0{,}5B_2O_3\end{matrix}$$

Смесь для баритовой фритты

| | |
|---|---|
| Кальцинирован. соды . . | 56 в. ч. |
| Барита . . . . . . . . | 100 „ „ |
| Кварц. песка . . . . . . | 200 „ „ |
| Крист. борной кислоты . | 62 „ „ |

Смесь для медного красителя

| | |
|---|---|
| Кальцинир. буры . . . . | 101 в. ч. |
| Мрамора . . . . . . . | 12 „ „ |
| Барита . . . . . . . . | 24 „ „ |
| Окиси меди . . . . . . | 40 „ „ |

Каждая смесь фриттуется самостоятельно.

в) Смесь кракелирующей китайской глазури

| | |
|---|---|
| Баритовой фритты . . . . . . . . . . . . | 100 в. ч. |
| Медного красителя . . . . . . . . . . . | 3 „ „ |
| Окиси олова . . . . . . . . . . . . . | 7 „ „ |
| Цетлицкого каолина . . . . . . . . . . | 3 „ „ |

Глазурь вжигается при SK-2, причем при SK-018—014 она должна подвергнуться копчению (восстановлению). Она дает кракелирующий эффект на вестервельдском каменном товаре (Sprechsaal, 1906, стр. 61, Berdel).

Во второй главе мы коснулись работы проф. Зельха, изучавшего трещинообразование глазурей состава: [1]

$0{,}2K_2O.\quad 0{,}8PbO.\quad 0{,}2Al_2O_3.\quad 2SiO_2$

$0{,}5K_2O.\quad 0{,}5PbO.\quad 0{,}2Al_2O_3\quad 2SiO_2$

В этой работе указаны были и те массы черепка, которые благоприятствуют кракелированию (именно масса II и III). Замена в вышеупомянутых формулах окиси свинца другими составными частями позволяет расположить последние по кракелированию в следующие ряды:

Для массы черепка II: Na, K, Ba (Pb, Ca) (Mn, Cu, Cd) (Ni, Co, Zn, Mg)

Для массы черепка III: Na, K, Ba, (Ca, Pb) (Cd, Cu, Mn, Ni) (Co, Zn, Mg)

На массе III натриевая глазурь состава:

$0{,}2Na_2O.\quad 0{,}8PbO.\quad 0{,}2Al_2O_3.\quad 2SiO_2$

$0{,}5Na_2O.\quad 0{,}5PbO.\quad 0{,}2Al_2O_3.\quad 2SiO_2$

дает столь тонкое кракле, что глазурь получает шелкоподобный вид.

Условия происхождения кракле на мягком севрском фарфоре были изучены Lauth и Dutailly. Они получили на этом фарфоре красивую и правильную кракле-глазурь путем увеличения кремнекислоты в обычной глазури (при соответствующем уменьшении глинозема для получения желательной плавкости); здесь приводится анализ обычной (для мягкого фарфора) глазури и глазурей-кракле:

| | Обычная глазурь | Кракле-глазурь | |
|---|---|---|---|
| Кремнезема | 68,18 | 79,42 | 69,92 |
| Глинозема | 14,55 | 11,89 | 18,13 |
| Извести | 15,90 | 2,88 | — |
| Щелочи | 3,55 | 5,81 | 11,95 |
| | 102,18 | 100,00 | 100,00 |

Разница лучше всего вытекает из формул:

$\left.\begin{matrix}0{,}12K_2O\\0{,}88CaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}44Al_2O_3\quad 3{,}44SiO_2$ (обычная глазурь)

$\left.\begin{matrix}0{,}55K_2O\\0{,}45CaO\end{matrix}\right\}\ \begin{matrix}1{,}04Al_2O_3\quad 11.82SiO_2\\1{,}41Al_2O_3\quad 9{,}25SiO_2\end{matrix}$ кракле-глазурь
»

(Sprechsaal, 1891, стр. 321)

## 3. Золочение и покрытие металлами

Металлы можно положить на глазурь, если их предварительно смешать с флюсующими материалами. Большей частью применяют для этого золото. Получение керамического золота является достаточно сложной операцией. Приводимый ниже опыт дает возможность приготовлять равномерно распределенное золото. Для этого растворяют 50 *г* чистого золота в царской водке:

Соляной кислоты (уд. в.—1,19) . . . . . . 250 *куб. см.*
Азотной кислоты (уд. в.—1,2) . . . . . . 75 » »

Растворение производится холодным путем в продолжение 15 часов без создания возможности бурного выделения азотистых паров; затем раствор нагревают $^1/_2$ часа на водяной бане, охлаждают и разбавляют до

[1] Стр. 28—30 этой книги.

1250 *куб. см*. Рекомендуется в виде сосуда употреблять соответственную фарфоровую кружку. Приготовляют раствор железного купороса, растворяя в дестиллированной воде шестикратный вес (по золоту) химически чистого железного купороса; к этому раствору прибавляют несколько капель соляной кислоты и раствор разбавляют на $2^1/_2$ литра. Затем вливают золотой раствор при продолжительном перемешивании в раствор железного купороса. Жидкость становится светлосиней, коричневой и потом черной; этой жидкости дают стоять несколько часов и сливают. Темнокоричневый золотой осадок промывают декантацией и 2—3 раза водой. После этого 4 раза повторяют следующий прием: промывка 1 раз соляною кислотою и 3 раза водою; осадок при этом становится светлокоричневым. В заключение еще раз промывают литром кипящей воды. Затем высушивают осадок на водяной бане в фарфоровой чашке. Золото, полученное этим путем, смешивают с висмутовым флюсом и тщательно растирают. Флюс этот состоит из окиси висмута и азотнокислого висмута, которая получается, если жидкость, из которой выделяется основная соль, осадить аммиаком. Оба осадка смешивают и прибавляют буры.

Нанесенная на черепок золотая смесь обжигается в муфеле при более высокой температуре, чем муфельные (подглазурные) краски. Потом золото полируется краковиком, агатом и т. д.

Для более дешевого золочения в промышленности применяют под именем глянцзолота (Glanzgold) известные препараты растворимого золота.

Способ получения глянцзолота найден был еще в 1830 г. Кюном в Мейссене. После этого появилось много различных рецептов для его приготовления; но все они оказались мало ценными. Получение золотого раствора, который дает после нанесения, сушки и обжига, при значительно низкой температуре, — сразу же золотое зеркало, не представляет трудности; достигается это растворением известных золотых растворов (хлорного золота, сернистого золота и т. д.) в эфирных маслах, бальзамах, сернистых бальзамах, хлороформе и пр. Но эти растворы имеют склонность к разложению даже в темноте (а еще быстрее при действии света) с выделением металлического золота. Трудность добывания глянцзолота прежде всего заключается в получении растворов с вышеупомянутым незначительным содержанием золота, которые, несмотря на это, давали бы светлое, бросающееся в глаза золочение; другим затруднением является то обстоятельство, что многое в рецептуре этих растворов являлось долгое время секретом фабрикантов (особенно составные части глянцзолота, которые сообщают ему огневую стойкость, так что возможно обжигать его с так называемыми твердыми муфельными красками на сравнительно высоком муфельном огне).

Известны до сего времени следующие старые рецепты для получения глянцзолота (однако, они дают только люстры, но не обычное глянцзолото). По Дютертру приготовляют глянцзолото растворением 32 *г* золота в царской водке (из 128 *г* соляной кислоты и 128 *г* азотной кислоты), прибавлением 1,2 *г* металлического олова и 1,2 *г* треххлористой сурьмы, разбавлением 500 *г* воды и смешиванием золотого раствора с серным бальзамом. Последний получается, если нагревать 16 *г* серы, 16 *г* венецианского терпентина и 80 *г* скипидара до полного растворения и затем прибавить сюда 50 *г* лавандового масла. Потом нагревают смесь золотого раствора и серного бальзама, взбалтывают смесь до тех пор, пока золото не перейдет в раствор, отделяют кислую воду, промывают горячей водой, сушат, прибавляют 50 *г* лавандового масла и 100 *г* скипидара и нагревают до полного смешивания. Прозрачную часть настаивают с 5 *г* висмутового люстра (соответственного висмутового резината) и снова нагревают.

Висмутовый люстр добывается из 10 ч. кристаллического азотнокислого висмута, 30 ч. канифоли и 75 ч. лавандового масла. По расплавлении канифоли, нагретой в чашке на песчаной бане, прибавляют к ней мало-помалу азотнокислый висмут (небольшими порциями). Как только жидкость начинает окрашиваться в бурый цвет, льют в смесь 40 ч. лавандового масла малыми частями при продолжительном перемешивании. Затем снимают чашку с песчаной бани, охлаждают, прибавляют к массе при помешивании остальные 35 частей лавандового масла и дают отстояться всем нерастворившимся частям. Перед использованием дают жидкости загустеть, оставляя ее стоять на воздухе или же нагревая требуемым образом.

Другой прием состоит в следующем: растирают 2,3 *г* основного азотнокислого висмута с 15,3 *г* канифоли, нагревают незначительно на песчаной бане до полного растворения и прибавляют 32 *г* лавандового масла.

Так как густой препарат дает только тонкий, красноватый золотой слой, то предложены были другие рецепты для получения более жидкого, лучшего глянцзолота, с применением другого сернистого бальзама. Приводим один рецепт, взятый из Kerl Handbuch (Руководство Керля), стр. 1465:

| | |
|---|---|
| Венецианского терпентина . . . . . . . . | 10,50 в. ч. |
| Серы черенковой или серного цвета . . . | 2,85 в. ч. |

Нагревают в эмалированном сосуде до 170—190° Ц в течение 2—2½ ч.; выше 190° не следует поднимать температуру. Получается в горячем состоянии жидкая, дурно пахнущая смола, затвердевающая при охлаждении в твердые куски, которые прозрачно растворимы в эфире. Содержание серы в смоле (серы химически связанной) колеблется между 12 и 13,5%. При более высоком содержании серы она выпадает из эфирного раствора, дает муть и разрушает как глянцзолото, так и получаемый с ним люстр. Позже образуются кристаллы серы, которые дают пятна в намазанном на черепок препарате; в пятнах этих всегда наблюдаются кристаллы серы.

Раствор хлорного золота в терпентинном или лавандовом масле, к которому прибавляют малые количества азотнокислого висмута и хромового мыла (см. дальше о люстрах), дает так называемое глянцзолото по следующему рецепту:

| | |
|---|---|
| Хлорного золота . . . . . . . . . . . . . | 100 в. ч. |
| Лавандового масла . . . . . . . . . . . . | 900 „ „ |
| Основн. азотнокислого висмута . . . . . | 5 „ „ |
| Хромового мыла . . . . . . . . . . . . . | 50 „ „ |

В большинстве случаев к глянцзолоту прибавляют родия для того, чтобы сделать его более устойчивым при обжиге.

Глянцплатина по Бетгеру получается растиранием безводной хлорной платины с розмариновым маслом и растворением образовавшегося смолообразного соединения в лавандовом масле. Можно розмариновое масло устранить и хлорную платину растереть с лавандовым маслом. Глянцсеребро по Шварцу получается растиранием азотнокислого серебра с лавандовым маслом или растворением смолянокислого серебра в лавандовом масле. Но оно менее пригодно для украшения, чем более темная платина, и портится в воздухе, содержащем сероводород. Продажное глянцсеребро представляет собою смесь глянцплатины с глянцзолотом.

По Будникову приготовляют жидкий препарат для глянцзолота следующим образом. Русский скипидар, как показали исследования Будникова), является в этом случае непригодным, так как он обладает восстановительными свойствами, вследствие чего в готовом уже препарате золото мало-помалу выделяется в виде металлического золота, что легко

можно наблюдать под микроскопом. Получаемая же пленка золота после обжига в муфеле имеет тусклый вид.

Дли получения жидкого препарата необходимо приготовить прежде всего так называемй „серный бальзам“, к которому затем прибавляют $AuCl_3$. К 100 *г* французского скипидара прибавляют 20 *г* серы и 20 *г* венецианского терпентина (последний — для придания большей вязкости полученному препарату) и все это нагревается на масляной бане в колбе с обратным холодильником. Жидкость не следует доводить до энергичного кипения, так как при этом процессе выделяется слишком большое количество сероводорода; продукт получается более темный и на воздухе окисляется медленнее. Результат взаимодействия серы и скипидара представляет собою маслянистую однородную жидкость темнокоричневого цвета сначала с резким запахом сероводорода, а затем, после стояния на воздухе, приобретающую специфический эфирный запах. Реакция продукта кислая, что объясняется, вероятно, образованием жирных кислот действием кислорода воздуха. Образование кислот, как было замечено П. Будниковым,[1] замедляет реакцию, а потому их следует время от времени удалять, нагревая некоторое время без холодильника. Кроме того всегда следует брать свежеперегнанный скипидар, так как кислот образуется гораздо больше, если скипидар предварительно окислен. При прибавлении некоторого количества уже готового „серного бальзама“ реакция ускоряется. Лучшие результаты получаются тогда, когда охлажденный бальзам промывается несколько раз водою для удаления образовавшихся кислот, или если реакция взаимодействия серы со скипидаром проводится в атмосфере углекислоты ($CO_2$).[2]

Препарат для золочения готовится так: 1 часть чистого золота растворяется в 4 частях концентрированой соляной кислоты и 4 ч. азотной кислоты, после чего раствор вдвое разбавляется дестиллированною водою. Полученный раствор хлорного золота приливается к 8—9 частям серного бальзама; все это нагревается в колбе на водяной бане до полного растворения золота, а водный кислый слой жидкости, в котором уже не осталось золота, сливается. Маслообразный продукт просушивается для окончательного удаления воды, после чего прибавляют 7—8% лавандового масла (или розмаринового масла) и 12% окисленного на воздухе французского скипидара; все это нагревается до полного смешивания. Полученный препарат растворяется в сероуглероде, фильтруется, оставляется некоторое время на воздухе для удаления сероуглерода и тщательно смешивается в агатовой ступке с флюсом 5—8% (от взятого количества золота) основной азотновисмутовой соли. Лучшие результаты получаются, когда к флюсу прибавить еще 3—4% прокаленной буры и предварительно сплавить его и вводить в виде тонкого порошка. Для получения необходимой консистенции, после введения флюса состав слабо нагревают на водяной бане. Хороший препарат (по Будникову) должен содержать не менее 10% золота.[3] Полученный пахучий жидкий препарат (темнокоричневого цвета) наносится кистью на глазурованные глиняные изделия и медленно высушивается. После слабого обжига в муфеле (при температуре 450—600° Ц) золото восстанавливается из соединений и дает на поверхности черепка тонкую пленку красивого зеркального золота. В качестве промежуточного продукта получается сначала при температуре в 250—300° Ц черное зеркало (сернистое золото), которое затем, при более

[1] Известие Иваново-Вознес. политехнич. института, № 6, 1922 г.

[2] Приготовление серного бальзама в Дулевской лаборатории см. „Керамика и стекло“ 1928, № 12, стр. 342—346.

[3] См. также P. P. Budnikoff, Zur Kenntniss des Glanzgold. Z. f. angew. Ch. № 22, 653 (1922).

высокой температуре, разлагается (на металлическое золото и сернистый газ). Однако рецепты Будникова не нашли применения в практике как дающие золотой препарат, недостаточно стойкий при хранении.

П. Будниковым взят патент на приготовление серного бальзама действием $S_2Cl_2$ на скипидар или др. эфирные масла, причем лучше выделять из скипидара фракцию, кипящую при 155—156° Ц, или 175—176° Ц, или 177—178° Ц. Реакция протекает бурно при сильном охлаждении. Продукт реакции кипятят в течение нескольких часов на масляной бане с обратным холодильником. Прибавляя к погонам, содержащим наибольшее количество химически связанной серы, спиртовые или эфирные растворы $AuCl_3$, выделяют красное масло, представляющее собою комплексное соединение терпенсульфида с $AuCl_3$, находящееся в растворе хлорированного терпена. Раствор этого масла, замешанный с венецианским терпентином и соответствующим флюсом, будучи нанесен на фарфоровый черепок, после обжига дает прекрасную зеркальную пленку золота.

О природе серного бальзама см. статью П. П. Будникова и Е. А. Шилова в Journal of the Americ. Ceramic. Society, 1923, стр. 1000. [1]

## 4. Люстры

Украшение глиняных изделий люстрами было известно древним грекам и римлянам. Старинные пористые изделия с люстром имеют однородную тонкопористую массу, с очень тонкой цветной глазурью, резко отличающуюся от современной; Броньяр назвал ее люстром. Последний состоит, главным образом, из кремнезема, который приводился в плавкое состояние введением щелочи и всегда окрашен металлическим окислом (прибавленным намеренно или попавшим из основной массы изделия). Если окисел прибавлялся намеренно, для окраски глазури, то глазурь может представлять собою довольно толстый слой. Если же окисел не прибавлялся, то глазурь получается столь тонкой, что не может быть отделена от черепка. Излом изделия матовый; масса мягкая, издает сухой звук; цвет ее красноватый, желтый, серый или черный. Черный цвет зависит от содержания углистого вещества в первоначальной глине. Поверхность вещей блестяща, имеет стекловидный, очень тонкий налет, содержащий щелочь (но не содержащий свинца), имеющий красноватый или черный цвет. Обжигались вещи один раз, без капсюлей, при низкой температуре. Старинные греческие и римские сосуды были обожжены при столь низкой температуре, что удерживали еще часть гидратной воды (наблюдения Броньяра).

Испанско-мавританские глиняные изделия (горшки) украшены были также характерными люстрами; последние встречаются и на фарфоре. Испанско-мавританские люстры получались смешением соединения, которое может дать распределенный металл (напр., щавелево-кислая медь), с красной охрой. Наносят эту смесь в виде толстого слоя на глазурованное изделие и обжигают в муфеле. Когда люстр хорошо нагрет и близок к плавлению, то закупоривают верхнее отверстие муфеля и вводят восстановительное пламя так, чтобы муфель и его содержимое (обжигаемый товар) закоптились. Реакция протекает, после чего всему дают остыть. Изделия отмывают и освобождают от охряного слоя, вследствие чего на изделии

---

[1] П. Будников и В. Терещенко приготовляли бальзамы из розмаринового масла, содержащие, вместо серы, селен или теллур. Введение хлорного золота в эфирном растворе дает возможность с разными флюсами получать на черепке глянцзолото, очень прочное и стойкое, препараты эти не имеют в технике применения как нестойкие при хранении.

Приготовление глянцзолота по Хемнициусу и рецептам Дулевской фабрики см. 2-ю часть книги. Глянцзолото Дулевской лаборатории нашло применение на фаянсовых и фарфоровых фабриках Союза ССР.

появляются окрашенные радужные побежалостями отблески. Если изменить отношение между охрой и металлическим соединением или прибавить серебра, то тем самым изменяются красочные тона люстра.

Можно получить также и другие люстры, менее блестящие, чем предыдущие.

Итак, люстры представляют собою легкие надглазурные пленки, переливающие радужными цветами, благодаря интерференции падающих лучей с отраженными лучами блестящей поверхности глазури. Отлив бывает различным, в зависимости от окислов металлов. Люстры (до нанесения их на черепок) представляют собою растворы металлов или окисей металлов в эфиро-маслах: после обжига они получают свой блеск без дальнейшей обработки. Вследствие этого металлические люстры очень близки к блестящим металлам (глянцметаллам); напротив, большое число люстров, содержащих металлические окиси, отличается от них. В то время, как при обжигании глянцзолота и т. д. происходит восстановление металла, в люстрах во время обжига химической реакции нет места, потому что пленка, вызывающая явления окраски, состоит из окисей металлов. Закрепление люстрового слоя на глазурной поверхности[1] с обжигом при низкой температуре достигается путем незначительной прибавки окиси висмута. Поэтому, при люстрировании дело идет только о том, чтобы перевести металлические окиси в такие соединения, которые при нанесении люстра распределялись бы в виде тонких непрерывных слоев и потом быстро сохли. Эти соединения суть металлические резинаты (смолянокислые соли), получаемые или сухим путем — сплавлением металлических солей (большею частью азотнокислых) со смолой (канифолью), или же мокрым путем — смешиванием растворимых в воде смоляных мыл с металлическими растворами. В последнем случае происходят нерастворимые в воде металлические резинаты, которые потом высушивают и растворяют в эфирных маслах (например, в скипидаре или нитробензоле). Вспомогательным средством для нанесения краски служат лавандовое масло или розмариновое масло.

Брианшон, занимавшийся на фарфоровой фабрике в Париже изучением люстров и применением их для украшения фарфора, работал с висмутовыми люстрами. Для получения люстров он применял некристаллизующиеся соединения металлических окисей со смоляною кислотою, растворяя их в лавандовом масле. Шварц пользовался смоляным мылом; для получения последнего на 100 *куб. см* нормального раствора едкого натра он брал 30,2 *г* смолы (канифоли), т. е. состав смоляного мыла был таков: 9,36% $Na_2O$ и 90,64% смоляной кислоты. К нормальному раствору мыла, разбавленному 10 объемами воды, он прибавлял чистую, хорошо кристаллизующуюся в воде, растворимую металлическую соль в количестве, необходимом для того, чтобы произошла реакция обменного разложения по эквивалентным количествам. Металлические соли предварительно растворялись в теплой воде, а затем смешивались с раствором смоляного мыла. Полученные смолянокислые соли отфильтровывались, промывались и сушились вместе с фильтром на пористой глиняной пластинке и затем превращались в порошок. В случае кислых металлических растворов при-

[1] Breitfeld в своих опытах с люстрами брал грунтовую глазурь состава:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}3\ CaO \\ 0{,}7\ PbO \end{matrix}\right\} 0{,}25\ Al_2O_3 \left\{\begin{matrix} 2{,}1\ SiO_2 \\ 0{,}4\ B_2O_3 \end{matrix}\right.$$

Эта глазурь по Берделю пригодна для гладкого обжига фаянса при SK 05a. Шихта берется для фриттования без $0{,}15Al_2O_3$ и $0{,}3SiO_2$, которые добавочно вводятся в виде каолина при помоле фритты. Обжиг люстров в муфеле производится при температуре 730° Ц (Keram. Rundschau, 1929, стр. 329).

бавка смоляного мыла требовалась в избытке и осадок обрабатывался горячим алкоголем. Смолянокислая металлическая окись растворяется в сероуглероде (на холоде) или в лавандовом масле (при нагревании). Получение растворов металлических окислов в виде смолянокислых солей металлов надо предпочесть способу сплавления Брианшона, потому что при его способе получаются сильно окрашенные, концентрированные растворы люстров.

Люстры бывают бесцветные, окрашенные, смешанные и металлические. Бесцветные люстры не изменяют цвета фона, но сообщают ему блеск и ирризацию. Они применяются или сами по себе для придания блеска или прибавляются к люстрам. Окрашенные люстры оставляют цвет фона только более или менее просвечивающим. Смешанные люстры получаются смешиванием окрашенных и бесцветных люстров. Металлические люстры — пленки из благородных металлов (золота, серебра, платины), содержащие только незначительное количество металлов (для того, чтобы характерный их цвет не проявлялся).

К бесцветным люстрам относятся висмутовый, свинцовый, цинковый и глиноземный. Висмутовый люстр, важнейший и самый употребительный, получается из 10 ч. кристаллич. азотнокислой окиси висмута, 30 ч. канифоли и 75 ч. лавандового масла.

Приготовление его см. стр. 95.

Для получения свинцового люстра осторожно плавят одну часть свинцового сахара (нейтрального уксуснокислого свинца) с тремя частями канифоли и растворяют в 12—15 частях лавандового масла. Иногда же осаждают 1,9 *г* свинцового сахара 100 *куб. см* $^1/_{10}$-нормального раствора смоляного мыла (см. выше), промывают, сушат и растворяют металлическое мыло при слабом нагревании в 12—15 *г* лавандового масла. Свинцовый люстр дешевле висмутового люстра. Он применяется большею частью так же, как и первый. Кстати нужно заметить, что некоторые свинцовые глазури обнаруживают также ирризирующий блеск, если на них будут действовать восстановительные газы при обжиге. Цинковый люстр получается при плавлении части уксуснокислой окиси цинка с 2,5 ч. канифоли, с дальнейшим растворением в лавандовом масле.

Глиноземный люстр представляет светложелтый раствор глиноземного мыла (приготовленного осаждением 4,75 *г* квасцов, растворенных в воде, 300 *куб. см* $^1/_{10}$-нормального раствора натриевого канифольного мыла).

Бесцветные люстры (в особенности глиноземный) могут применяться с большой выгодой при украшении муфельными красками, вследствие чего последние получают своеобразный вид. Эти люстры глазуристы и эмалисты, накладываются густо и пастообразно и могут быть обожжены в обыкновенном муфельном огне.

К окрашенным люстрам относятся следующие: окисно-железный, урановый, медный, никелевый, кадмиевый, кобальтовый, хромовый.

Приготовление их см. ниже.

Переходим к изучению смешанных люстр. Если прибавить к концентрированному висмутовому люстру глянцзолота, то получаем в зависимости от пропорции смешивания различные окрашенные тона; 5 частей глянцзолота и 1 часть висмутового люстра дают красивый золотисто-медный отлив; при отношении 1 : 2 или 1 : 3 получается голубовато-фиолетовый тон с золотистым отливом; отношение 2 : 1 дает чистый розово-красный (при получении последнего предпочитается серный бальзам лавандовому маслу); 1 : 4 — красивый светлоголубой. Если к последнему прибавить урановый люстр в различных количествах, то получаются синевато-серые и желтоватозеленые тона красок, а при прибавлении железного люстра — коричнево-зеленые.

Кантаридиновый люстр (цвет шпанских мушек) — люстр желтого цвета, который наносится преимущественно на голубую глазурь; при этом он дает от соединения желтого с синим цветом зеленоватую переливающуюся окраску, напоминающую окраску крыльев шпанских мушек. Для его приготовления смешивают свинцовую глазурь с некоторым количеством окиси висмута и хлористого серебра; посуду, покрытую ею нацело или частично, обжигают или в обыкновенных горшечных печах (без капсюлей) или же в муфелях. В первом случае посуду вынимают накаленной почти до красного каления и подвергают действию восстановительных газов в муфеле. Поверхности, покрытые кантаридиновым люстром, принимают красные, зеленые, желтые, голубые, короче — все краски радуги, происходящие благодаря частичному восстановлению хлористого серебра и окиси свинца на поверхности изделия. Окраска кантаридинового люстра изменяется тем больше, чем более бросающийся в глаза (резкий) подбор цвета нижележащей глазури.

Если смешать пять частей висмутового (или свинцового) люстра с частью хромового люстра, то получается окрашивание, начиная от лимонного до серно-желтого цвета. Свинцовый и хромовый люстры, взятые в одинаковых частях, дают великолепную оранжевую окраску.

Смешанный цинковый и кобальтовый люстры (или, соответственно, глиноземный и кобальтовый люстры) дают окрашивание от зеленого до голубого: первое — при большом количестве цинкового люстра с малым количеством кобальтового, последнее же при обратном соотношении. При прибавлении слишком большого количества кобальтового люстра получается неприятная серо-синяя пленка.

Металлические люстры, как выше уже было упомянуто, подобны блестящим благородным металлам, но только содержат меньше металла, чем последние. Важнейший золотой люстр — это есть разбавленное эфирными маслами и нитробензолом глянцзолото; оно при обжиге выявляет золотой цвет. Для его получения предложены различные рецепты; однако рекомендовать последние нельзя.

По рецепту Г е н т е л е приготовляют прежде всего серный бальзам, нагревая одну часть серного цвета с тремя частями льняного масла до тех пор, пока масса не перестанет пениться, но будет спокойно течь. Эту массу еще теплую, разбавляют скипидаром и фильтруют через тонкую фланель, потом немного нагревают и смешивают с концентрированным раствором хлорного золота. Количество требуемого золотого раствора определяется опытами в малом масштабе.

Так называемый бургосский люстр есть не что иное, как золотой люстр с незначительным содержанием золота. Он обладает розовато-красным оттенком и одновременно желтым металлическим блеском некоторых раковин. Он не совсем непрозрачен и позволяет выступать цвету глазури, которую он прикрывает; благодаря окраске глазури, он приобретает очень красивые тона.

Платиновый люстр получается в том случае, если концентрированный раствор хлорной платины смешать с лавандовым или другими эфирными маслами, или если глянцплатину разбавить эфирными маслами и нитробензолом.

Серебряный люстр получают, если азотнокислое серебро подготовляется и смешивается, подобно золотому люстру, с указанными там растворителями, а покрытые им предметы потом обжигаются в восстановительном огне, вследствие чего образуется металлическое серебро. Если серебряный люстр обжигать при более низкой температуре и после перекрытия глянцзолотом еще раз обжечь сильнее, то по Ш в а р ц у получаются красивые мраморподобные рисунки.

Далее переходим к описанию приготовления люстров при помощи металлических мыл.

Смоляное мыло получается следующим образом:

500 *г* толченой канифоли
300 *г* щелока едкого натра (100 *г* едкого натра растворяют в 200 *г* воды)

Смесь нагревается на песчаной бане, при частом перемешивании, до полного растворения. Образуется желтовато-белая асбестоподобная масса, которая по охлаждении имеет блестящий вид. Это смоляное мыло несколько раз тщательно обрабатывается водою, промывной раствор собирается и употребляется как мыльный раствор.

Металлические мыла готовятся следующим образом.

### Железное смоляное мыло

1 *кг* смоляного мыла растворяют на песчаной бане в 2 *л* воды; затем приливают, при постоянном перемешивании, 350 *г* хлорного железа, также растворенного в воде. После этого получается коричневый, смолистый осадок, который и есть железное смоляное мыло; последнее несколько раз промывают водою и медленно высушивают.

#### Урановое смоляное мыло

1,0 *кг* смоляного мыла (в 2 *л* воды)
0,5 *кг* азотнокислой окиси урана, растворенной в воде; обрабатывают, как указано выше

#### Хромовое смоляное мыло

1,0 *кг* смоляного мыла
0,5 „ хромовых квасцов

#### Марганц. смоляное мыло

1,0 *кг* смоляного мыла
0,5 „ сернокислого марганца

#### Кобальтовое смоляное мыло

1,0 *кг* смоляного мыла
0,6 „ сернокислой закиси кобальта
0,6 „ сернокислой закиси кобальта, растворенной в воде, обрабатывают как указано выше

#### Медное смоляное мыло

1,0 *кг* смоляного мыла
0,5 „ медного купороса

#### Свинцовое смоляное мыло

1,0 *кг* смоляного мыла
0,6 „ свинцового сахара

При получении металлических смоляных мыл необходимо, чтобы металлическая соль была в избытке и чтобы мыло было хорошо промыто, так как иначе получаемый люстр после обжига нехорошо держится (слезает).

Требуемое смоляное мыло приготовляют растворением очищенной смолы (канифоли) по следующим пропорциям:

80 *г* едкого натра
480 „ воды
604 „ очищенной канифоли

Для получения мыльного раствора (клея) 1 часть мыла растворяют в 2 частях воды. Прибавлением металлической соли (например, азотнокислого хрома, полученного из гидрата окиси хрома) получают хромовое мыло в виде светлозеленого порошка.

Растворы люстров готовятся следующим образом:

### Раствор висмутового люстра

Добывается кипячением висмутовой соли [$Bi(NO_3)_3$] в расплавленной канифоли. Висмутовое смоляное мыло очень трудно приготовить, потому

что из раствора азотнокислого висмута, по прибавлении воды, осаждается тотчас же основная азотнокислая окись висмута; 500 *г* канифоли расплавляют в фарфоровой чашке на песчаной бане при более высокой температуре и мало-помалу, при беспрерывном перемешивании, вводят 150 *г* азотнокислого висмута. Вначале масса окрашивается, при одновременном вспенивании, в желто-коричневый цвет и позже принимает темнокоричневое окрашивание. Потом растворяют при умеренном нагревании полученный висмутовый резинат в 750 *г* розмаринового масла (целесообразнее в смеси эфирных масел с нитробензолом), охлаждают и дают висмутовому раствору отстояться. Верхняя жидкость имеет глубококоричневый, блестящий, чистый цвет и готов к употреблению.

## Железный люстровый раствор

0,5 *кг* промытого железно-смоляного мыла нагревают слегка на песчаной бане с 1 *кг* розмаринового масла до полного растворения; потом охлаждают и дают отстояться. Полученная жидкость должна быть вполне однородной.

Таким же образом готовят следующие растворы:

### Урановый раствор

0,50 *кг* промытого уран. смоляного мыла
0,15 „ бензола
1,00 „ розмарин. масла

### Кобальтовый раствор

0,50 *кг* кобальтово-смоляного мыла
1,00 „ розмарин. масла

### Хромовый раствор

0,5 *кг* промытого хром. смоляного мыла
1,5 „ розмарин. масла

### Марганцевый раствор

0,5 *кг* промытого марганцевого смоляного мыла
0,15 „ бензола
1,00 „ розмарин. масла

### Медный раствор

0,50 *кг* промытого медно-смоляного мыла
1,00 розмаринового масла

### Свинцовый раствор

0,50 *кг* промытого свинцово-смоляного мыла
0,15 „ бензола
1,00 „ розмаринового масла

## Оловянный люстровый раствор

16 *г* хлористого олова растворяют в 50 *г* эфира. Раствор нагревают с 45 *г* серного бальзама (см. дальше) при умеренном нагревании на песчаной бане и доводят до 170 *г* смесью масел, состоящей из 1 ч. мирбанового масла (нитробензола) и 6 ч. лавандового масла. Полученная темнокоричневая жидкость содержит олово в серном бальзаме.

## Серный бальзам

| | |
|---|---|
| 30 *г* серного цвета<br>8 „ венецианск. терпентина<br>70 „ скипидара (французского) | в фарфоровой чашке |

Кипятят сильно на песчаной бане до выделения бурых паров. Прибавляют еще 15 *г* венецианского терпентина и 60 *г* скипидара. Когда смесь станет вполне прозрачной (т. е. если выделится вся сера), то серный бальзам готов для употребления.

# Готовые люстровые краски

### Висмутовый люстр № 1

См. вышеупомянутый висмутовый люстровый раствор

### Бриллиантовый люстр № 2

500 г канифоли
160 „ основного азотнокислого висмута
500 „ розмарннового масла

### Белый люстр № 3

| | |
|---|---|
| Оловянного люстрового раствора | 2 г |
| Висмутового люстра № 1 | 1 г |

### Желтый люстр № 4

| | |
|---|---|
| Уранового люстрового раствора | 3 г |
| Висмутового люстрового раствора № 1 | 1 г |

### Желтый люстр № 5

| | |
|---|---|
| Урановый раствор | 9 г |
| Свинцовый люстровый раствор | 1 г |
| Висмутовый люстр № 1 | 2 г |

### Лимонно-желтый № 6

| | |
|---|---|
| Хромовый люстровый раствор | 1 г |
| Бриллиантовый люстр № 2 | 3 г |

### Бронзовый люстр № 7

| | |
|---|---|
| Хромовый люстровый раствор | 7 г |
| Свинцовый люстровый раствор | 3 г |

(на слабом огне)

### Железный красный люстр № 8

| | |
|---|---|
| Железный люстровый раствор | 3 г |
| Висмутовый люстр № 1 | 1 г |

### Желто-коричневый люстр № 9

| | |
|---|---|
| Железно-красный люстр № 8 | 5 г |
| Желтый люстр № 4 | 2 г |

### Верблюжий люстр № 10

| | |
|---|---|
| Железно-красный люстр № 8 | 3 г |
| Желтый люстр № 4 | 2 г |

### Розовый люстр № 11

| | |
|---|---|
| Глянцзолото | 1 г |
| Висмутовый люстр № 1 | 12 г |

### Пурпуровый люстр № 12

| | |
|---|---|
| Глянцзолото | 1 г |
| Висмутовый люстр № 1 | 5 г |

### Золотой люстр № 13

| | |
|---|---|
| Глянцзолото | 1 г |
| Висмутовый люстр № 1 | 3 г |

### Желто-зеленый люстр № 14

| | |
|---|---|
| Глянцзолото | 1 г |
| Висмутовый люстр № 1 | 10 г |
| Желтый люстр № 5 | 30 г |

### Темнозеленый люстр № 15

| | |
|---|---|
| Глянцзолото | 1 г |
| Висмутовый люстр № 1 | 6 г |
| Желтый люстр № 5 | 12 г |

### Синий люстр № 16

| | |
|---|---|
| Глянцзолото | 5 г |
| Оловянный раствор люстр | 2 г |
| Висмутовый люстр № 1 | 20 г |

### Сине-зеленый люстр № 17

| | |
|---|---|
| Золотой люстр № 13 | 2 г |
| Желто-зеленый люстр № 14 | 1 г |

### Стальной зеленый люстр № 18

| | |
|---|---|
| Розовый люстр № 11 | 14 г |
| Железный красный люстр № 8 | 26 г |
| Золотой люстр № 13 | 32 г |

### Серый люстр № 19

| | |
|---|---|
| Кобальтовый люстровый раствор | 1 г |
| Висмутовый люстр № 1 | 3 г |

### Серый люстр № 20

| | |
|---|---|
| Розовый люстр № 11 | 1 г |
| Оловянный люстровый раствор | 1 г |
| Висмутовый люстр № 1 | 4 г |

### Серо-коричневый люстр № 21

| | |
|---|---|
| Марганцевый люстровый раствор | 3 г |
| Висмутовый люстр № 1 | 1 г |

### Коричневый люстр № 22

| | |
|---|---|
| Железный красный люстр № 8 | 9 г |
| Глянцплатина | 1 г |
| Темнозеленый люстр № 15 | 1 г |

### Бронзовый люстр № 24

| | |
|---|---|
| Глянцзолото | 1 г |
| Бриллиантовый люстр № 2 | 1 г |
| Железный люстровый раствор | 1 г |

### Бронзовый люстр № 25

| | |
|---|---|
| Глянцзолото | 1 г |
| Марганцевый раствор (люстр.) | 1 г |
| Бриллиантовый люстр № 2 | 1 г |

### Бронзовый люстр № 26

| | |
|---|---|
| Глянцзолото | 2 г |
| Кобальтовый люстровый раствор | 2 г |
| Бриллиантовый люстр № 2 | 1 г |

### Бронзовый люстр № 27

| | |
|---|---|
| Глянцзолото | 1 г |
| Желтый люстр № 5 | 1 г |

### Глянцевое серебро № 28

| | |
|---|---|
| Глянцзолото | 1 г |
| Глянцплатина | 2 г |

Если требуется разбавлять люстры, то это производится лучше всего лавандовым маслом. Если люстр выступает (ползет) к краям, то можно помочь раствором канифоли в лавандовом или розмариновом масле.[1]

По Кайзеру большой недостаток в приготовлении люстров сухим и мокрым способами состоит в том, что очень значительная часть металлических солей остается в эфирных маслах нерастворенной; между тем получение металлов из осадков является делом сложным. Поэтому Кайзер предложил для приготовления люстров карболовую кислоту, так как при ее помощи возможно уменьшить упомянутые выделения нерастворимых металлических осадков.

Например, висмутовый люстр готовится следующим образом: 10 *г* висмута растворяют в царской водке и выпаривают до состояния жидкого сиропа. По охлаждении прибавляют 50 *г* концентрированной карболовой кислоты, подогретой до разжижения (в теплой воде). Оставляют стоять несколько часов, потом энергично перемешивают стеклянной палочкой и некоторое время нагревают на водяной бане, причем происходит сильное выделение солянокислых паров. Как только взятая из массы капля жидкости станет растворяться в нитробензоле, жидкость снимают с водяной бани и растворяют в нитробензоле или смеси его с лавандовым маслом.

Для приготовления уранового люстра растворяют 15 *г* азотнокислого урана в 40 *г* соляной кислоты и раствор дальше обрабатывают таким же образом, как и при висмутовом люстре, с прибавлением 50 *г* карболовой кислоты.

Железный люстр получают, растворяя 15 *г* хлорного железа в соляной кислоте, удаляя избыток жидкости упариванием так, чтобы по охлаждении раствор имел консистенцию жидкого сиропа. Раствор смешивают с 50 *г* карболовой кислоты и в остальном поступают так, как раньше.

Тем же способом получаются люстры марганцевый, никелевый, кобальтовый (используя хлористые соли этих металлов).

### 5. Декорирование с двумя слоями глазурей[2]

Этот способ украшения — промежуточный между украшением под глазурью и украшением муфельными красками. Краски наносятся на глазурь, как в муфельном украшении, и потом перекрываются глазурью, как в подглазурном украшении.

К декорированию с двумя слоями глазурей примыкает вопрос о спаиваемости стекол (или припаиваемости одного стекла к другому). Этим вопросом занимался Безбородов М. А. [Sprechsaal, 1930, №№ 5—6 и „Керамика и стекло"]. Результаты его опытов сводятся к следующему:

1. Согласованность вычисленных куб. коэфициентов расширения двух спаиваемых стекол не может служить гарантией прочности спаивания.
2. Согласованность эмпирически найденных коэфициентов расширения в пределах критической зоны не может гарантировать прочности.
3. Прочность спаивания зависит от величины и геометрической формы спаиваемых тел.
4. При равных, в пределах критической зоны, коэфициентах расширения прочность спаиваемости зависит также от величины модуля эластичности и от сопротивления расширению сплавляемых стекол.
5. При равных модулях эластичности прочность спаивания выше для таких стекол у которых уклонение в коэфициентах расширения $K_1$ и $K_2$ друг от друга незначительное (см. ниже, гл. 6, 7 и т. д.).

Глазурь, на которую наносится украшение, может быть майоликовая, фаянсовая или фарфоровая. Состав второй глазури должен соответствовать

---

[1] Breitenfeld (Ker. Rundschau, 1929, стр. 329) в своей работе не внес ничего нового по вопросу о люстрах.

[2] Segers, Ges-Scht. Стр. 593—594.

природе нижней глазури. Здесь приводятся два примера из практики берлинской королевской фарфоровой мануфактуры.

Первая из этих глазурей нанесена на так называемый зегеровский фарфор: состав ее указывается формулой:

$$\left.\begin{matrix}0{,}3K_2O\\0{,}7CaO\end{matrix}\right\} 0{,}5Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$$

Для покрытия этой глазури Зегер выбрал такую, которая соответствовала формуле:

$$\left.\begin{matrix}0{,}3Na_2O\\0{,}7CaO\end{matrix}\right\} 0{,}5Al_2O_3 \left\{\begin{matrix}2{,}66SiO_2\\1{,}33B_2O_3\end{matrix}\right.$$

Борный ангидрид здесь заменяет $^1/_3$ кремнекислоты. Для приготовления глазури фриттуют:

| | |
|---|---|
| Кварцевого песка | 26,3 |
| Мрамора или мела | 17,1 |
| Кристаллической буры | 24,6 |
| Кристаллической борной кислоты | 27,2 |
| | 95,2 |

После фриттования масса весит 64 ч.; к фритте при помоле добавляют 33 части цетлицкого каолина. Такого состава глазурь плавится при конусе 07 (960°).

Для стенных облицовочных плит применяли другую глазурь. Она содержит свинец и не содержит щелочей:

$$\left.\begin{matrix}0{,}3PbO\\0{,}7CaO\end{matrix}\right\} 0{,}1Al_2O_3 \left\{\begin{matrix}2{,}7SiO_2\\0{,}3B_2O_3\end{matrix}\right.$$

Получают ее фриттованием:

| | |
|---|---|
| Песка | 150 |
| Мрамора или мела | 30 |
| Сурика | 160 |
| Кристаллич. борной кислоты | 55 |

К полученной фритте прибавляют 26 частей каолина.

В общем надо помнить, что выгодно к глазури, покрывающей все, прибавлять возможно большее содержание извести и глинозема. Если это правило не соблюдается, то возникает опасность того, что глазурь станет разъедать краску.

## 6. Глазури для восстановительного обжига[1]

На самых глазурях можно получить весьма красивые металлические отблески. Они образуются при восстановительном обжиге, большей частью, легкоплавких глазурей особого состава. Это достигается тем, что к концу обжига, когда температура понизится до такой степени, что глазурь на черепке затвердеет или потеряет подвижность (напр., при 600°) в муфель бросают лучину, тряпки или вливают нефть и снова закрывают до полного остывания. Углерод восстановительного пламени поглощает в муфеле кислород из окислов металлов, образуя углекислый газ, а металлические окислы, входящие в состав глазури, восстанавливаются в металл или низшие степени окисления и сообщают поверхности глазури свойственный им блеск.

6. Спаиваемость стекол поднимается с поднятием: а) модуля эластичности, b) сопротивления расширению.

[1] См. А. В. Филиппов — „Глазури восстановительного огня". Москва, 1907.

7. Спаиваемость стекол возрастает с уменьшением: a) коэфициента по Пуассону, b) разницы между коэфициентами расширения $K_1$, c) разницы между коэфициентами расширения $K_2$.

В явлениях спаиваемости стекла со стеклом и спаиваемости тонкой пленки глазури с нижней глазурью имеется большое различие:

а) Стекла берутся известной толщины, между тем как толщина пленки глазури очень незначительна.

б) При спаивании стекла со стеклом всегда нужно бояться известных критических точек, когда стекло может потерять жесткость формы, чего с пленкой глазури не может случиться, если обжиг не перешел предела плавления, при котором расплавленная глазурь начинает стекать с поверхности.

в) Модуль эластичности пленок глазурей выше модуля эластичности того же стекла, но большей толщины, чем пленка.

О плавкости стекол по Безбородову см. ниже.

## Легкоплавкие флюсы (в вес. кол.)

| | A | B | C | D |
|---|---|---|---|---|
| Кварц | 1 | 1 | 3 | 5 |
| Бура | 3 | 2 | — | — |
| Борная кислота | — | — | 12 | 12 |
| Поташ | — | — | 5 | — |
| Сода | — | — | — | 5 |

## Примеры глазурей для восстановительного обжига[1]

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Флюс A | 55 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| „ B | — | 10 | 10 | 50 | 40 | 40 | 50 | 10 | 10 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| „ C и D | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Окись меди | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Медный купорос | — | — | — | 0,3 | — | — | 0,3 | — | — | 2 | 1 | — | — | — | — | — | — | — |
| Азотнокислое серебро | — | 1 | 0,2 | — | — | — | — | — | — | — | ¼ | — | — | ⅛ | — | — | — | — |
| Окись олова | — | — | — | 1 | — | — | 1 | — | — | — | — | — | — | ¼ | — | — | — | — |
| Марганцевокислый калий | · | — | — | 0,1 | — | — | 0,1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Окись никеля | — | — | — | — | 1 | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Щавелевокислый церий | — | — | — | 0,1 | — | — | — | — | 0,3 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Азотнокислый уран | — | — | 0,5 | — | — | — | — | — | — | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Хлорное золото | — | — | — | 0,1 | — | — | — | — | — | — | — | ¼ | ¼ | ¼ | — | — | — | — |
| Углекислый кобальт | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 2 | — |
| Окись урана | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 2 | 2 | — | — |

## Цвет глазурей восстановительного пламени

1. В зависимости от восстановления и силы огня: синий, фиолетовый, красный и розовый.
2. Желтовато-опаловый (по бисквиту).
3. Розовато-перламутровый (по бисквиту).
4. По белой эмали серый с розовато-зеленым отблеском.
5. По бисквиту коричневый с отливом.
6. То же, а по белой эмали — синий с отливом.
7. По бисквиту желтый с золотисто-розовым отблеском.
8. На белой эмали серый с синевато-розовым отблеском.

[1] Из работ последнего времени в Sprech. 1928, №№ 45—46, появилась статья проф. Wolf'a „Rauchglasuren, Schimmerverzierungen, Schillerfarben".

9. По белой эмали желтоватый с отливом.
10. Металлической меди.
11. Металлического золота.
12. Бесцветно-прозрачный с отливом.
13. Розоватопурпурно-золотистые отблески.
14. Розовый с желтым оттенком и с отблеском.
15. Синий, индиговый.
16. Серебряно-перламутровый.

---

ГЛАВА VI

## О ХУДОЖЕСТВЕННОЙ ЭМАЛИ ПО МЕТАЛЛУ

В общежитии под словом „эмаль" подразумевают множество таких веществ, которые не имеют ничего общего с настоящей эмалью (так, например, твердый лаковый слой на экипажах и некоторых домашних сосудах). В керамике это название применяется только для силикатных соединений, которые из расплавленного состояния застывают в непрозрачные (опаковые) массы. В ювелирном искусстве свойство непрозрачности не является безусловным требованием; здесь употребление слова „эмаль" установлено применением, но не определением его.

Эмаль, применяемая в значении этого слова „на металле", имеет следующие свойства:

а) она должна, прежде всего, неподвижно держаться на металле так, чтобы при употреблении не отскакивала от него;

б) при переменах температуры не должна отскакивать или давать трещины;

в) должна быть достаточно твердой для того, чтобы выдерживать обычное изнашивание, не теряя блеска;

г) не растворяться в воде и слабых кислотах с потерей блеска;

д) применяемый для нее силикат должен плавиться при достаточно низкой температуре; при этом металл не должен страдать вследствие окисления или плавления; применяемые в эмали для получения различных окрашиваний (красок) металлические окислы не должны улетучиваться.

Для нанесения эмали на металл (медь, латунь, серебро, золото и др., но только не железо или чугун) различают четыре различных способа: а) Cloisonné (клуазонне́); б) Champlevé (шанлеве́); в) лимож и г) перловая эмаль (Perl-email).

а) Под эмалью Cloisonné (клуазонне́) понимают получение небольших отделений или клеток на металлической жести (пластинке) припаиванием тонкой проволоки и наполнением каждой клетки (отделения) эмалью в порошкообразном или пастообразном состоянии. После сушки наложенной массы металлическая пластинка обжигается, вследствие чего эмаль плавится и вполне заполняет углубление;

б) эмаль Champlevé (шанлеве́) подобна предыдущей. Углубления здесь образуются не наложением проволоки и ее припаиванием, но простым выдавливанием металлической поверхности;

в) эмалевая работа Limoges (лимож) состоит в нанесении (накладывании) жидкой прозрачной эмали на металл, без всякого употребления клеток (отделений); это самая трудная работа;

г) перловая эмаль очень похожа на таковую, употребляемую на фарфоре. Разница состоит только в металлической подкладке, для которой вообще пригодны золото, серебро и медь; для перловой же эмали применяется исключительно медь. Это делается ради дешевизны и еще потому, что здесь применяется опаковая эмаль, прикрывающая нижележащий слой. При других способах эмалирования употребляются часто золото и серебро,

потому что эти металлы просвечивают через прозрачные глазури и делают краски более блестящими, чем медь.

Искусственное эмалирование металлов своим происхождением обязано древним египтянам. В более упрощенной форме, как нам известно, оно применялось у финикиян, ассириян, греков, римлян и этрусков (вероятно, не по всем современным методам). Прием шанлеве появился, повидимому, в Британии, несколько раньше проникновения туда римлян и распространился потом во Франции и Италии. Затем в течение долгого времени это искусство развивалось в Византии и Ирландии и в отношении красоты эмалей клуазонне и шанлеве они оставались непревзойденными. В двенадцатом столетии эмалирование распространялось все более и более как самостоятельное искусство и стало применяться вообще для украшения металлов.

Хотя в настоящее время эмалирование металлов получило большое распространение при изготовлении вывесок и пуговиц, а также в ювелирном искусстве, однако, способы его держатся, обычно, в секрете. Даже о составе эмали и действии отдельных составных ее частей на ее свойства в литературе имеется мало указаний. Иос. Миннеман в своем исследовании (Transactions of the Americ. Ceramic. Society v. XIII, стр. 515—530) затронул эти вопросы и, главным образом, добывание пригодных флюсов или бесцветных прозрачных эмалей. Если к прозрачным флюсам прибавить незначительное количество окиси олова, то можно получить опаковую эмаль, не изменяя других свойств флюса. В виде металлической подкладки он брал медь, так как почти все эмали, которые хорошо ложатся на медь, так же относятся и к золоту и к серебру (но не обратно — вследствие легкой окисляемости меди). Кроме того следует принимать во внимание и высокую стоимость благородных металлов.

Для опытов Миннеман брал медную пластинку, разрезал ее на куски величиною $1'' \times 2''$ ($1'' = 2{,}54$ *см*), делал в них углубления ($^3/_{16} \times {}^1/_2 \times {}^1/_{32}$ и т. д.). Перед эмалированием медные пластинки протравлялись азотной кислотой (концентриров.), потом промывались содовым раствором (крепким) и, наконец, чистой водой. В углубления помещалась эмаль в виде густой пасты (при помощи шпателя). Обжигание эмали производилось в небольшом муфеле, подогреваемом газом. При температуре 565° Ц или около этого продажные эмали вполне размягчались в течение 2 минут. Затем пробные пластинки при помощи щипцов переносились на фарфоровую пластинку в муфель и там оставлялись до полного сплавления. Правильную степень остекловывания определяли отражением палочки, поставленной над эмалевой пробой.

В результате исследования Миннемана оказалось, что наилучшими флюсами для эмалей по меди были флюсы, отвечающие формуле Зегера:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}5PbO \\ 0{,}5K_2O \end{matrix}\right\} 1{,}5SiO_2 \qquad \left.\begin{matrix} 0{,}5PbO \\ 0{,}5K_2O \end{matrix}\right\} 2SiO_2$$

Для приготовления первого флюса взята была смесь:

| | |
|---|---|
| Селитры | 10,0 в. ч. |
| Свинцовых белил | 12,9 „ „ |
| Кварца | 8,0 „ „ |

Для приготовления второго флюса взята была смесь:

| | |
|---|---|
| Селитры | 10,0 в. ч. |
| Свинцовых белил | 12,9 „ „ |
| Кварца | 12,0 „ „ |

Первый флюс выдерживает сравнение с более мягким продажным флюсом.

Второй флюс оказался более твердым флюсом, благодаря более высокому содержанию кремнезема.

Эти флюсы должны выдерживать следующие испытания:

1. Прочность, с которой держится эмаль на подкладке: для этого пробы в раскаленном докрасна состоянии бросались в холодную воду, и эмалевидная поверхность исследовалась под лупой на присутствие трещин; эта же проба должна служить испытанием на прочность приставания эмали к медной пластинке.

2. Сопротивляемость относительно влияния воздуха определялась оставлением пробы на 24 часа под действием паров соляной кислоты под стеклянным колпаком. При этом пробы не должны разъедаться или становиться матовыми, но оставаться блестящими.

Вышеупомянутые два флюса Миннемана вполне удовлетворяли предъявленным к ним требованиям. Изменения отношения между $K_2O$ и $PbO$ в основаниях (RO) при одном и том же количестве $SiO_2$, а также введение $B_2O_3$ и $Al_2O_3$ для плавкости и блеска, а равно замена $K_2O$ частично окисью кальция давали флюсы, не удовлетворяющие вышеупомянутым требованиям, предъявленным Миннеманом при испытании.

При введении во флюс красителя для получения цветной эмали надо вводить окрашивающий окисел только в эквивалентном количестве оснований (см. I и II главы, расчеты по Зегеру). Флюсы должны иметь температуру плавкости значительно ниже, чем у меди и серебра. Что же касается коэфициентов расширения этих эмалей, то следующий расчет нам дает их величины:

| | | |
|---|---|---|
| $0{,}5PbO$ . . . . . . . . | 111,5 в. ч. | $44{,}90\% \times 4{,}2 \cdot 10^{-7} = 188{,}56 \cdot 10^{-7}$ |
| $0{,}5K_2O$ . . . . . . . . | 47,0 „ „ | $18{,}90\% \times 8{,}5 \cdot 10^{-7} = 160{,}65 \cdot 10^{-7}$ |
| $1{,}5SiO_2$ . . . . . . . . | 90,0 „ „ | $36{,}20\% \times 0{,}8 \cdot 10^{-7} = 28{,}96 \cdot 10^{-7}$ |
| | 248,5 в. ч. | $278{,}17 \cdot 10^{-7}$ |
| $0{,}5PbO$ . . . . . . . . | 111,5 в. ч. | $40{,}00\% \times 4{,}2 \cdot 10^{-7} = 168{,}13 \cdot 10^{-7}$ |
| $0{,}5K_2O$ . . . . . . . . | 47,0 „ „ | $16{,}67\% \times 8{,}5 \cdot 10^{-7} = 143{,}22 \cdot 10^{-7}$ |
| $2{,}0SiO_2$ . . . . . . . . | 120,0 „ „ | $48{,}10\% \times 0{,}8 \cdot 10^{-7} = 34{,}48 \cdot 10^{-7}$ |
| | 278,5 в. ч. | $345{,}83 \cdot 10^{-7}$ |

Итак коэфициент куб. расширения этих двух эмалей:

$$3\alpha = 378{,}17 \cdot 10^{-7} \text{ и } 345{,}83 \cdot 10^{-7}$$

Между тем коэфициент куб. расширения меди:

$$3\alpha = 510 \cdot 10^{-7}$$

Таким образом предел эластичности составляет около 32,1% для второй глазури; несмотря на это, эмаль держится прочно. Интересно, что ряд эмалей состава:

| $K_2O$ | $PbO$ | $SiO_2$ |
|---|---|---|
| 0,5 | 0,5 | 1,0 |
| 0,6 | 0,4 | 1,0 |
| 0,7 | 0,3 | 1,0 |

при перемещении накаленных докрасна проб на меди в воду давали некоторое количество трещин.

Коэфициент расширения последней $\left.\begin{matrix}7{,}0\ K_2O\\0{,}3\ PbO\end{matrix}\right\}$ $1\ SiO_2$ нами вычислен так:

$$34{,}1 \times 8{,}5 \cdot 10^{-7} = 289{,}36 \cdot 10^{-7}$$
$$34{,}71 \times 4{,}2 \cdot 10^{-7} = 145{,}78 \cdot 10^{-7}$$
$$31{,}2 \times 0{,}8 \cdot 10^{-7} = 24{,}96 \cdot 10^{-7}$$
$$3\alpha = 460{,}59 \cdot 10^{-7}$$

Коэфициент расширения $3\alpha = 460{,}59 \cdot 10^{-7}$, более близкий к коэфициенту расширения меди, но она все-таки не выдерживает пробы на трещинообразование. Отсюда ясно, что коэфициент расширения не играет в металлических эмалях такой роли, как это можно было бы предполагать. Важно, чтобы эмаль прочно приставала к металлической пластинке и плавилась ниже температуры плавления серебра в течение короткого времени (около двух минут) по внесении в нагретый муфель.

При введении в эмаль окиси олова для получения опаковой эмали— для сплавления берут не $SnO_2$, а кальцину, полученную сжиганием сплавов олова со свинцом. Вот составы некоторых кальцин:

| | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| Свинца | 3,5 | 5 | 6 | 7 *г* |
| Олова | 1 | 1 | 1 | 1 *г* |

Для приготовления самой эмали берут, например:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Кремнезема (кварца) | 1/3 | 2/3 | 3/3 | 4/10 | 5/3 *г* |
| Кальцины № 1 | 4 | 5 | 3 | 18 | 7 *г* |
| Селитры | 2,5 | 2 | 1 | 4 | — *г* |
| Буры | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 *г* |

Миннеман проделывал свои опыты на чистой меди; однако можно применять и ее сплавы, напр., латунь с содержанием окиси цинка около 10%, но лучше латунь гальванически омеднить. В эмали по меди, серебру и золоту избегают введения глинозема, так как о том, насколько введение окиси алюминия может повысить температуру плавления эмали,—можно судить по работе Зельха, о которой нами было упомянуто в одной из предыдущих глав. Так, например, глазурь состава $0{,}5K_2O \cdot 0{,}5PbO \cdot 0{,}2Al_2O_3$, $2SiO_2$ плавится при температуре 2—3а, т. е. 1170—1190° Ц.[1]

## 1. Эмали по чугуну и железу

Химический состав железа и чугуна, идущего для эмалирования, имеет большое значение для прочности держащейся на изделии эмали. Грюнвальд (в „Stahl und Eisen“ 1909, № 4) приводит следующий состав хорошей, способной к эмалированию железной жести и посудного чугунного литья. По анализу железная жесть должна иметь следующее содержание (в %):

$$C = 0{,}05 - 0{,}08$$

P меньше, чем 0,03

$$Mn = 0{,}25 - 0{,}35$$

незначительные количества Si (0,02% максимум). Железная жесть должна удовлетворять следующим условиям: 35—38% прочности на излом, 30—35%—на растяжение, 60%—на раздавливание, удельный вес 7,6—7,8.

Хорошее чугунное литье для посуды должно содержать:

$$C = 3{,}5 - 3{,}7\%;\ Si = 2{,}4 - 2{,}8\%;\ Mn = 0{,}5 - 0{,}8\%;\ P = 0{,}8 - 1{,}3\%;\ S < 0{,}1\%$$

[1] Из исследований последнего времени упомянем работу Г. В. Бондаренко, „Керамика и стекло“, 1927, №№ 3—4, стр. 119—121. Для исследования им была взята электролитическая медь и свинцовое стекло с 11% PbO (критич. температура 520° Ц).

На безукоризненное эмалирование существенное влияние оказывают процессы прокаливания и протравления.

Чеканенный или давленный товар (сырой) прокаливается для удаления жира и грязи. Жесть прокаливается в ящиках и дважды декапируется (очищается). Мелкие сорта жести едва ли пригодны для чеканки и дают большой процент брака. При прокаливании сырого товара выгорает не только жирный слой (происходящий от чеканки), но металл при этом снова приобретает мягкость, утерянную вследствие растяжения и давления. Некоторые недостатки в эмалированном товаре сводятся к плохому прокаливанию и протравлению сырого товара.

Прокаливание производится различным образом:

1. В закупоренных, плотно замазываемых железных цилиндрах прямым или непрямым нагреванием их в камерах прокаливания (камерная система).

2. В муфельных печах.

3. Прокаливание в вертикальных печах, причем сырой товар помещается в жестяные коробки, и последние двигаются бесконечной цепью и в известных местах почти омываются пламенем генераторного газа.

4. Сырой товар вводится в цилиндр; последний помещается в каретку, особо конструированную из огнеупорного материала, двигающуюся по рельсам в горизонтальных печах (канальная система).

Протравление имеет целью удаление образовавшегося на изделии слоя окиси—закиси железа, чтобы требуемая для эмалирования металлическая поверхность была наивозможно чистой.

Обыкновенно протравляют соляной кислотой (7—10°Б) при 18° Ц или разбавленной серной кислотой в 8—15°Б при 60—80° Ц. Кислоты по возможности должны быть свободны от мышьяка, так как последний вредит здоровью рабочих. Протравление требует 15—45 минут, в зависимости от рода протравляемой железной посуды.

После протравления товар промывается водой, вытирается, промывается и помещается в кипящий содовый раствор для нейтрализации случайно оставшейся кислоты, снова промывается водою и сушится в специально устроенных сушилках.

После протравления товар приобретает слегка шершавую поверхность, вследствие чего эмаль пристает лучше, и соединение эмали с железом становится теснее.

Железные потери вследствие прокаливания и протравления составляют около 4%.[1]

Протравление не остается без влияния на качество железа и стали, что зависит от химического воздействия водорода на железо.

Голая железная поверхность сообщает грязный вид сосуду и придает неприятный вкус пище, изготовляемой в железной посуде; от частого соприкосновения с водными жидкостями железо легко ржавеет. Одним из средств против этого является покрытие чугуна и железа эмалью: для чугуна в особенности эмалирование имеет значение, потому что лужением нельзя устранять указанные недостатки, так как полуда плохо пристает (особенно, к серому чугуну).

На посуду, предварительно очищенную вышеуказанным способом, наносят два состава, из которых первый, наносимый непосредственно на металл, называется основной массой (грунт-эмалью); он не плавится при нагревании, а только спекается; на этот слой наносят второй состав, называемый покровной массой, или эмалью, которая при нагревании плавится.

---

[1] О подготовке железа и стали к эмалировке, см. также Keram. Rundschau 1929, № 4, стр. 54.

Цель предварительного покрывания чугуна основной массой (грунт-эмалью) заключается в том, что покровная эмаль и железо имеют очень различные коэфициенты расширения от тепла, и потому без посредствующего вещества эмаль не могла бы держаться. Основная масса (грунт-эмаль) составляется так, что получается очень тугоплавкое вещество, которое при закреплении его огнем не плавится, а только спекается и потому сохраняет пористость. Вследствие этого, приставая хорошо к железу и глазури, основная масса в то же время сохраняет некоторую возможность сжиматься и расширяться без своего разрушения. Трудноплавкость основной массы достигается прибавкой к ней глины.

При покрывании чугуна поступают различно. Иногда основную массу наносят без предварительного сплавления, иногда же сперва сплавляют (фриттуют) и потом, измельчив и смешав, наносят на чугун. По нанесении на чугун чаще закрепляют ее огнем до покрывания глазури, но иногда по нанесении ее не вжигают, а покрыв слоем покровной эмали, закрепляют одновременно и то, и другое. Лучшим способом является тот, при котором грунтовую массу и глазурь сплавляют отдельно, ту и другую легко истирают особо, смешивают каждую с водою и наносят в виде жидкого теста; при этом основную массу сперва закрепляют на огне, а уже потом покрывают слоем покровной эмали и опять нагревают.

Химический состав эмалей — грунтовой и покровной — очень различен. Следующие пределы дают нам понятие об этом:

Грунтовая эмаль:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}5-0{,}7\ Na_2O \\ 0{,}2-0{,}3\ K_2O \\ 0{,}3-0{,}0\ CaO \end{matrix}\right\}\ 0{,}15-0{,}35\ Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix} 0{,}5-1{,}1\ B_2O_3 \\ 2{,}0-3{,}1\ SiO_2 \\ 0{,}0-0{,}3\ F_2 \end{matrix}\right.$$

Покровная эмаль (белая):

$$\left.\begin{matrix} 0{,}4-0{,}7\ Na_2O \\ 0{,}2-0{,}3\ K_2O \\ 0{,}4-0{,}0\ CaO(MgO) \end{matrix}\right\}\ 0{,}0-0{,}55\ Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix} 0{,}15-0{,}7\ B_2O_3 \\ 2{,}0-4{,}3\ SiO_2 \\ 0{,}0-0{,}81\ F_2 \\ 0{,}3-SnO_2 \end{matrix}\right.$$

Материалы для эмалирования чугуна и железа следующие; кремнезем (для обеих эмалей), бура (главный плавень для обеих масс), окись олова (входит только в покровную массу, где является часто постоянною и существенною частью), глина (только для основной массы), сода, белая магнезия, сернокислая магнезия (употребляется иногда для противодействия отскакиванию эмали и для уничтожения голубоватого ее оттенка), селитра (только для покровной эмали, частью для очищения ее, частью как плавень), углекислый аммоний (как испытанное средство против растрескивания эмали), сурик или свинцовые белила (для изделий, не приходящих в соприкосновение с пищею), полевой шпат (для обеих масс, но не всегда). Красящими веществами служат: окись кобальта, перекись марганца, окись хрома (для зеленого цвета), окись железа (для бурого цвета), железная окалина в смеси с перекисью марганца (для черного цвета), сурьмянокислое кали (для желтого цвета), кассиев пурпур. Вместо окиси олова (для замены ее частично или всецело) в последнее время предложено употреблять плавиковый шпат и криолит ($AlF_3$. 3NaF).

В рецептуре для приготовления эмалей имеется много эмпирического. Составы рецептов приходится несколько изменять соответственно изменению употребляемых материалов, потому что эмаль может тогда оказаться с разными недостатками (напр., дурно пристающею, или растрескивающеюся, или недостаточно плавкою, или недостаточно кроющею и т. д.). Увеличивая содержание той или другой составной части,—устраняют эти

недостатки. По Фогельзанду и в грунт-эмали и в покровной—растрескиванию противодействуют прибавлением небольшого количества сернокислой магнезии, а дурному приставанию—белой магнезии; в грунт-эмали твердость уменьшают прибавкою окиси свинца или калия, тугоплавкость увеличивают прибавлением глины. Измельчение фритты и готовых масс для эмалей должно быть очень тщательным; производить его лучше под водою, так как этим устраняется вредное действие пыли на рабочих. Порошок наносят с водою на эмалируемые вещи в виде жидкого теста, высушивают и слабо прокаливают в муфеле, причем эмаль закрепляется.

М. Майер и Б. Гавас (Sprechsaal, 1909, стр. 497) приготовили три грунт-эмали и две покровных. Состав их был следующий:

| | Грунтовая эмаль | | | Покровная эмаль | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | I | II |
| $SiO_2$ | 51,00 | 64,86 | 54,69 | 55,91 | 51,00 |
| $B_2O_3$ | 15,79 | 9,46 | 12,47 | 6,96 | 6,80 |
| $AlF_3$ | — | — | — | 3,95 | 6,29 |
| NaF | — | — | — | 6,03 | 9,62 |
| $CaF_2$ | 5,44 | 3,67 | 4,68 | 4,73 | — |
| CoO | 0,25 | 0,21 | 0,31 | — | — |
| MnO | 0,71 | 0,51 | 0,45 | — | — |
| $Al_2O_3$ | 7,86 | 6,45 | 8,83 | 10,30 | 8,85 |
| CaO | 1,51 | 1,01 | 1,26 | 0,54 | 1,77 |
| $K_2O$ | 2,60 | 1,71 | 2,54 | 1,73 | 2,28 |
| $Na_2O$ | 14,84 | 12,12 | 14,77 | 12,85 | 13,39 |

Приготовив эмали такого состава, они определили опытным путем коэфициенты куб. расширения этих эмалей методом Fuess'a и нашли:

| Коэфициент куб. расширения: | Для основной эмали | | | Для покровной эмали | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | I | II |
| $3\alpha$ . . . . . $10^{-7}$ | 288,8 | 245,1 | 289,2 | 326,7 | 348,6 |

Вычисленные коэфициенты расширения теоретическим путем почти совпадают с опытными коэфициентами:

| | I | II | III | I | II |
|---|---|---|---|---|---|
| $10^{-7}$ . . . | 276,2 | 237 | 278 | 320 | 360 |

Затем те же авторы опытным путем определили коэфициенты расширения различных сортов железа:

| №№ | Сорта жести | Длина стержня (в *мм*) | Толщина стержня (в *мм*) | Куб. коэф. расшир. |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Чекан. жесть (венгерск.) . . . . . . . . . | 101,2 | 0,60 | $405{,}1\cdot10^{-7}$ |
| 2 | „ „ (английск.) . . . . . . . . . | 100.0 | 0,60 | $387{,}9\cdot10^{-7}$ |
| 3 | „ „ (австрийск.) . . . . . . . . | 99,7 | 0,60 | $389{,}4\cdot10^{-7}$ |
| 4 | „ „ (австрийск.) . . . . . . . . | 102,8 | 0,60 | $386{,}9\cdot10^{-7}$ |
| 5 | „ „ (немецк. I) . . . . . . . . . | 98,5 | 2,70 | $418{,}5\cdot10^{-7}$ |
| 6 | „ „ (немецк. II) . . . . . . . . | 98,8 | 0,62 | $348{,}6\cdot10^{-7}$ |
| 7 | Фальц. жесть . . . . . . . . . . . . . | 99,3 | 0,62 | $420{,}0\cdot10^{-7}$ |

Итак, исследованные сорта железа имеют коэфициенты расширения $3\alpha$ на 20—30% выше коэфициентов изготовленных ими эмалей (основных и покровных). Разница же между отдельными коэфициентами расширения в сортах железа колеблется между 5—6%.

Интересно было определить разницу в коэфициентах расширения чеканенного и нечеканенного железа. Оказалось, что жесть № 1 имеет коэфициент расширения:

| | |
|---|---|
| Нечеканенное | $405{,}1 \times 10^{-7}$ |
| Поверхность выдавленная | $410{,}4 \times 10^{-7}$ |
| Бока выдавленные | $418{,}2 \times 10^{-7}$ |

Таким образом максимум изменения составляет около $3^0/_0$. Как изменяется коэфициент расширения железного стержня после покрытия его эмалью? Опыты упомянутых исследователей показали, что железный стержень, покрытый очень тонким слоем основной эмали III (коэфициент расширения $= 289{,}2 \times 10^{-7}$), изменил свой коэфициент расширения так: первоначальный коэфициент был $405{,}1 \times 10^{-7}$, а с эмалью — $402{,}9 \times 10^{-7}$. Таким образом он уменьшился только на $0{,}5^0/_0$. Отсюда следует, что основная эмаль обладает эластическими свойствами.

Тот же железный стержень, покрытый покровной эмалью $1 + 6\%$ $SnO_2$, имеет $3\alpha = 300{,}3 \times 10^{-7}$; стержень же обычной в технике толщины показал коэфициент расширения $3\alpha = 363{,}9 \times 10^{-7}$.

Это соответствует уменьшению расширения на $10^0/_0$. Отсюда понятно, что вследствие огромных растяжений, обусловленных изменением коэфициентов расширения железа, эмалированные вещи очень часто без всякого другого влияния претерпевают изменения — дают трещины и отскакивания эмалевого слоя. На этих отношениях между эмалью и железом основано стремление техники получить эмалевый слой по возможности тонким. Поэтому очень важно приготовить покровную эмаль наибольшей кроющей способности, чтобы ограничиться нанесением ее на грунт-эмаль один раз.

При введении в массы грунт- и покровной эмалей (при их приготовлении) фтористых соединений в виде фтористого кальция ($CaF_2$) или криолита ($AlF_3$, $3NaF$) для увеличения коэфициента расширения, а также для придания белой (опаковой) непрозрачности покровной эмали, — во время их фриттования или сплавления происходит улетучивание фтора. Исследователи Майер и Гавас на основании своих опытов установили, что улетучивание фтора, помимо сплавливания и температуры, главным образом зависит от природы прибавляемых фтористых соединений. Ими были исследованы три упомянутые раньше грунт-эмали и три покровные (состав I и II из последних был приведен раньше). Было установлено, что при постоянной температуре 1000° Ц фриттование и сплавление дают угар в содержании фтора (в зависимости от состава прибавленного фтористого соединения):

| Состав прибавленного фтористого соединения | | | Угар в %, отнесенный к первоначальному содержанию фтора | |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | I | II |
| $CaF_2$ | 2,5 | 5,0 | 33,8 | 33,6 |
| $AlF_3$ | 5,0 | 10,0 | 37,4 | 36,1 |
| $NaF$ | 5,0 | 10,0 | 15,8 | 14,7 |
| Криолит ($AlF_3$ $3NaF$) | 5,0 | 10,0 | 14,4 | 16,1 |

Отсюда мы заключаем, что изменения в прибавках фтористых соединений между 2,5 и 5 (соотв. между 5 и 10%) практически не изменяют количества улетучивающегося фтора. Что же касается продолжительности плавки при одной и той же температуре, то опыт показывает, что в течение приблизительно $1^1/_2$ часов угар достигает до $25^0/_0$ фтора от первоначального его количества, а потом мало-помалу доходит до предельной величины 26,9—27%.

Отсюда грунт-эмаль II плавится при более высокой температуре, чем эмаль I и потому может быть применена для чугуна и только очень толстого жестяного товара.

Грунт-эмаль III по составу находится между I и II:

Покровная эмаль III

| | Вычисленный состав по исходным материалам в % | Найденный состав после сплавления в % | Молекулярное отношение оснований к кислотам |
|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 48,03 | 48,08 | $Al_2O_3$ рассчитана как кислота |
| $B_2O_3$ | 9,33 | 8,98 | |
| $AlF_3$ | 7,61 | 6,38 | |
| NaF | 11,63 | 9,75 | 1 : 3,2 |
| $Al_2O_3$ | 6,99 | 9,36 | $Al_2O_3$ рассчитана как основание |
| CaO | 0,36 | 0,54 | |
| $K_2O$ | 1,84 | 1,67 | |
| $Na_2O$ | 14,21 | 15,24 | 1 : 1,23 |

Составу покровной эмали III соответствует следующая смесь (после фриттования):

| | | |
|---|---|---|
| Полевого шпата | 10,55 в. ч. | Полевой шпат состава: |
| Каолина | 14,00 „ „ | 62,07% $SiO_2$ |
| Кварца | 35,19 „ „ | 20,39% $Al_2O_3$ |
| Криолита | 19,24 „ „ | 17,43% $K_2O$ ($Na_2O$) |
| Буры | 25,45 „ „ | Каолин состава: |
| Соды | 5,89 „ „ | 34,58% $Al_2O_3$ |
| | | 45% $SiO_2$ |

Грунт-эмаль III (вышеупомянутого состава) требует смеси из:

| | | |
|---|---|---|
| 44,5 | в. ч. полевого шпата | Состав полевого шпата и каолина соответствуют теоретическому их составу. |
| 114,6 | „ „ буры | Полевой шпат $K_2O$. $Al_2O_3$. $6SiO_2$. |
| 18,2 | „ „ плавикового шпата | |
| 125,92 | „ „ кремнезема | |
| 54,36 | „ „ каолина | |
| 53,00 | „ „ соды | Каолин $Al_2O_3$. $2SiO_2$. $2H_2O$. |
| 1,08 | „ „ окиси кобальта | |
| 1,66 | „ „ окиси марганца | |

Если же принять во внимание улетучивание некоторых составных частей (напр., $F_2$, $B_2O_3$ и т. д.) при фриттовании, то количество буры и плавикового шпата следует немного увеличить.[1]

Состав грунт-эмали III отвечает формуле Зегера:

$$RO.\ 0{,}2907\ Al_2O_3 \begin{cases} 3{,}0\ SiO_2 \\ 0{,}6\ B_2O_3 \\ 0{,}17\ CaF_2 \end{cases}$$

$$\text{Причем } RO = \begin{cases} 0{,}80\ Na_2 \\ 0{,}08\ K_2O \\ 0{,}0634\ CaO \\ 0{,}013\ CoO \\ 0{,}021\ MnO \end{cases}$$

или

| | |
|---|---|
| 0,08 | м. полевого шпата |
| 0,03 | „ буры |
| 1,2107 | „ каолина |
| 0,5 | „ кальцинир. соды |
| 0,2334 | „ плавикового шпата |
| 2,0986 | „ кварца |
| 0,0065 | „ $Co_2O_3$ |
| 0,0105 | „ $Mn_2O_3$ |

Какое количество фтористых соединений надо прибавить для вызова помутнения эмали? Опыты Майера и Гаваса показали, что для полу-

[1] Автор книги эти две эмали рекомендует для покрытия стальных калориметрических бомб (на основании опытов Х. Т. И-та).

чения едва заметного помутнения надо прибавить не меньше 5% плавикового шпата; что же касается фтористого натрия, фтористого алюминия и криолита, то прибавка их даже до 10% не вызывает помутнения в прозрачной эмали, так что для получения эмалевидности без плавикового шпата обойтись нельзя. Иногда для этой цели прибавляют костяной золы, что однако не рекомендуется.

Замена окиси олова окисью циркония для получения белой покровной эмали в присутствии криолита возможна только при введении окиси циркония в количестве 14—17% к исходной для эмали смеси; в виду дороговизны окиси циркония это экономически едва ли будет выгодным (по причине значительного количества окиси циркония).

Р. Фондрачек (Sprechsaal, 1906, стр. 1373) в чугунном товаре для грунт-эмали рекомендует следующий состав: буры — 29 *кг*, кварца 50 *кг* полевого шпата — 13 *кг*, соды — 4 *кг*, мела — 3 *кг* и костяной золы—4 *кг*. Эту смесь нужно сплавить и потом при мокром помоле сплава прибавить 3 *кг* кварца и 2 *кг* глины.[1] Полученное тесто наносится на чугун в мокром виде и после сушки вжигается. При таком составе эмали она не плавится на чугуне, а только спекается, притом получается пористый слой белого или желтого цвета, который нельзя отодрать ногтем.

Для железного товара можно употреблять и более легкоплавкую эмаль. Так Фондрачек сообщает следующий рецепт для грунт-эмали: буры — 36 *кг*, кварца — 14 *кг*, полевого шпата — 26 *кг*, соды — 10 *кг*, селитры — 6 *кг*, окиси кобальта — 0,5 *кг*. Эта эмаль при вжигании не только спекается, но и дает вполне сплавленный, подобный стеклу слой. При размоле сплава обыкновенно на каждые 20 *кг* прибавляют 1 *кг* глины, чтобы тесто было более вязким. Почему требуется отделить железо или чугун от покровной массы при помощи слоя основной глазури? Почему нельзя непосредственно наплавлять покровную эмаль на железо или чугун? Объяснение этого заключается в том, что иначе невозможно изменить самое железо на поверхности для устранения вредного влияния углерода, содержащегося в железе и чугуне. Удалить же углерод с поверхности железной вещи нельзя, потому что металл при нагревании снова приходит в соприкосновение с углеродом и им в некоторой степени насыщается. В самом деле, известна реакция (равновесие): $2CO = CO_2 + C$. По данным Bodouard'a при более низких температурах достаточно несколько процентов CO в горючих газах и реакция будет протекать в указанном направлении; так равновесие происходит при 450° в количестве 2% CO и 98% $CO_2$.

При 500° в количестве 5% CO и 95% $CO_2$
„ 600° „ „ 23% „ и 77% „

Таким образом обезуглероженное железо снова легко будет насыщаться углеродом в восстановительных газах.

Обезуглероживания железа можно добиться продолжительным нагреванием с окисями (например, с окисью железа) в отсутствии воздуха; однако это было бы слишком дорого. Фондрачек рекомендует следующий прием для обезуглероживания поверхности и получения тонкого слоя окиси-закиси железа: чистый колкотар[2] измельчается и отмучивается; полученное тесто наносится на чугунный товар, как глазурная масса. Вместо воды можно пользоваться раствором селитры; при этом колкотаровый слой лучше пристает к железу. Потом товар нагревается до красного каления. По охлаждении очищают изделие от колкотарового слоя и полу-

---

[1] В. Ф. Гацеман. Об устойчивости эмалевых суспензий. Прибавление глины при поливе готовой эмали. Выпуск 33 ГИКИ.

[2] Колкотар — прокаленная окись железа.

чают металлическую поверхность, подготовленную для наложения эмали. Фондрачек сообщает, что так подготовленный товар можно покрывать непосредственно эмалью.

Что касается покровной эмали, то вышеупомянутый автор дает следующий рецепт: полевого шпата — 32 *кг*, буры — 19 *кг*, соды — 6,5 *кг*, селитры — 2,5 *кг*, плавикового шпата — 3 *кг*, окиси цинка — 2,5 *кг*, оловянной золы (кальцины) — 8,5 *кг*, костяной золы — 1,5 *кг*, криолита — 1,5 *кг*. Большое содержание костяной золы уменьшает эластичность эмали и делает ее хрупкой. Большая процентная добавка криолита увеличивает коэфициент расширения эмали и, однако, эмаль с бо́льшим содержанием криолита, чем 10—15%, годится только для жести, коэфициент расширения которой больше, чем чугуна. Часто вместо олова употребляют суррогаты его, например титановую кислоту или метасурьмянокислый натрий; однако цена первой довольно высока, а второе средство уменьшает блеск эмали.

При употреблении эмалей, содержащих свинец, надо строго следить за тем, чтобы горячие газы (газы обжига), если они попадают в муфель, были окислительными, так как даже небольшое содержание окиси углерода действует восстановительно на свинцовые соединения и тогда эмаль становится матовой и серой. Преимущества свинцовой эмали основываются на ее легкоплавкости и эластичности. Американский опыт указывает на содержание до 10% PbO в эмали. Фондрачек удовлетворительно работал со следующей смесью для эмали: полевого шпата — 10 *кг*, кварца — 6 *кг*, буры—21 *кг*, соды — 13 *кг*, селитры — 3 *кг*, сурика — 10 *кг*, криолита — 4 *кг*, оловянной золы (кальцины) — 10 *кг*.

Относительно прибавки окиси кобальта к грунт-эмали и значения этой прибавки Landrum (Transact. of the Amer. Ceram. Soc. Vol. XIV, 1912, стр. 756—63) пишет: 1) окись кобальта дает превосходное средство обжиговому мастеру для отметки, так как только при грунт-эмали, содержащей окись кобальта, точно известен тот пункт, когда температура обжига достигла предела: обжигают до того момента, когда исчезает голубой цвет эмали; 2) содержание кобальта в эмали обусловливает лучшее приставание ее к железной жести, чем в несодержащих кобальта эмалях. То же относится и к окиси никеля.[1]

Относительно недостатков эмалей — трещинообразования и отскакивания — надо руководствоваться практическим правилом: если глазурь (эмаль) дает трещины, то ее надо сделать тверже; если она отскакивает, то ее нужно, напротив, сделать мягче. Во многих случаях применение этого правила дает хорошие результаты. Для поднятия твердости рекомендуют увеличить содержание $SiO_2$ и одновременно повысить содержание глинозема (для уменьшения склонности к расстекловыванию); одновременно с этим происходит, конечно, поднятие температуры плавкости эмали. В случае отскакивания поступают наоборот.

Более детально трактует об этом проф. Staley (Transact. of the Amer. Ceram. Soc. XIV, стр. 516):

1. Есло в мягкой эмали трещины произошли повсеместно, то рекомендуется поднять содержание полевого шпата. Наоборот, если появилось отскакивание, то надо уменьшить количество полевого шпата. В случае образования трещин в твердой глазури (эмали) Staley советует, не уменьшая количества кремнезема, увеличить количество буры и уменьшить количество соды, а именно: прибавка 38 в. ч. буры и уменьшение

---

[1] Относительно роли, которую играет окись кобальта или никеля в отношении лучшего приставания эмали к железу или чугуну есть только предположения или гипотезы. См. Stuckert. Die Emailfabrikation, стр. 117—122. Л. Штуккерт. Производство эмалей. Перевод с немецкого, 1933 г., стр. 130.

на 10,56 в. ч. соды производят такой же эффект, как прибавка 25 в. ч. сырой борной кислоты. Такой комбинацией вызовется уменьшение коэфициента расширения эмали, если величина его являлась отчасти причиной трещинообразования; одновременно эмаль становится более легкоплавкой и, таким образом, более подходящей к основной эмали. Отсюда:

2. Если в твердой эмали трещины произошли повсеместно, то следует поднять содержание борной кислоты.

Причиной трещинообразования может быть также и недостаточный обжиг изделия с покровной эмалью, а равно и пережог.

3. Во многих случаях, когда наблюдается трещинообразование или отскакивание эмали, и особенно в тех случаях, когда оба эти недостатка встречаются вместе, — необходимо плавкость основной и покровной эмалей привести в правильное соотношение.

4. Чем более тонким и равномерным слоем нанесена эмаль, тем меньше склонность ее к трещинообразованию и отскакиванию.

Относительно крепости (прочности) и эластичности эмали Staley дает следующие указания: при добавке большого количества борной кислоты и при одновременном уменьшении содержания других флюсующих веществ в таких количествах, чтобы температура плавления эмали оставалась одинаковой, — склонность к трещинообразованию убывает. Одинаковое же действие может произойти и при поднятии содержания других флюсующих веществ вместо борной кислоты.

Далее, если в эмали обнаруживается склонность к отскакиванию, то при остающейся одинаковой температуре плавления эта склонность усиливается при изменении содержания фтористых соединений. Напротив, при одинаковой остающейся температуре плавления, замена некоторых флюсующих веществ окисью цинка уменьшает соответствующий недостаток эмали. Однако окисью цинка надо пользоваться с осторожностью, так как она легко образует кристаллические соединения. Если же последнее произошло, то эмаль теряет не только свою механическую прочность, но и свой блеск. Затем. повидимому, те эмали, в которых применяется один полевой шпат (как материал, придающий эмали твердость), не так легко отрываются или отскакивают, как те, которые содержат много кварца или песка. Эмали с высоким содержанием кварца кажутся более хрупкими. Впрочем, в этих вопросах очень трудно вполне разобраться (Staley).

Что касается коэфициентов расширения эмали и железного и чугунного изделий, то для железной жести разность между ними допускается до 25%, а для чугуна — не больше 10%, причем способность эмали уступать натяжению, т. е. эластичность ее еще не переходит опасного момента. Очень важно для чугунных изделий также равномерное охлаждение готового товара. Наконец, имеют значение также толщина и форма изделия, покрываемого эмалью (особенно для чугунного товара), так, например, в толстых местах чугун медленнее прогревается, чем в тонких; вследствие этого происходит неравномерный нагрев эмалевого слоя, может быть его недогрев; если предмет долго нагревать (так что грунт-эмаль на толстых местах уже проплавится), то может возникнуть опасность, что грунт-эмаль в тонких местах окажется пережженной.

Поэтому рекомендуется, насколько возможно, уменьшать толщину металлической вещи (чугунной). Затем рекомендуется во время проплавления грунт-слоя эмали соответствующее изделие вынимать из печи, вращать его и при этом немного охлаждать. Этот прием практикуется в большинстве случаев. Он состоит в том, что изделие вынимают из печи, когда оно разожжется до темнокрасного каления, охлаждают его в течение 1—2 минут, а потом ставят снова в печь в обратном положении. Хорошо также более тонкие места изделия снабжать более тугоплавкой эмалью,

а толстые — более легкоплавкой. Нужно избегать острых углов и всем частям с кривизной давать по возможности наибольший радиус; пользоваться эмалью, которая не имеет в общем склонности к трещинообразованию, но отличается возможно большей эластичностью. Состав такой эмали указан; это — мягкая, цинковая, богатая борной кислотой эмаль. Наносят эмаль по возможности тонким и равномерным слоем, причем нужно избегать острых выпуклостей. Необходимо пользоваться тонко измолотой эмалью и достаточно легкоплавкой, обнаруживающей хорошее приставание (подробности см. статью Staley).

Относительно растворимости эмалей на железных и чугунных изделиях были сделаны опыты Ландрумом (Sprechsaal, 1912, стр. 4): исследователем был применен метод отношения эмалей к уксусной кислоте разной концентрации; оказывается, что испробованные им эмали (как грунтовая, так и покровная) больше всего страдают от действия уксусной кислоты 20% содержания; при меньшей и при большей концентрации, — они страдают меньше.

Так, например, при 4% уксусной кислоте при кипячении эмаль потеряла 12,1 *мг*, при 20% — уже 22,4 *мг*, при 80% — 1,6 *мг*, при 90% — 0,2 *мг*.

Взятые Ландрумом для исследования эмали имели по своему анализу следующий состав:

Грунтовая эмаль

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0,667 $Na_2O$<br>0,108 $K_2O$<br>0,083 $CaO$<br>0,057 $MgO$<br>0,085 $ZnO$ | 0,272 $Al_2O_3$ | 1,065 $SiO_2$<br>0,402 $B_2O_3$<br>0,532 $F_2$ | При помоле прибавлено 7% глины. |

Покровная эмаль

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0,430 $Na_2O$<br>0,083 $K_2O$<br>0,200 $CaO$<br>0,045 $MgO$<br>0,056 $CuO$<br>0,010 $CoO$<br>0,176 $MnO$ | 0,114 $Al_2O_3$ | 1,700 $SiO_2$<br>0,430 $B_2O_3$<br>0,178 $F_2$ | При помоле прибавлено 7% глины |

Опыты Ландрума показывают, что при испытании эмалей уксусной кислотой нельзя брать уксусную кислоту концентрированную, в которой растворяется минимум эмали; нужно брать уксусную кислоту в 20%, а лучше обыкновенный уксус, содержащий 5% уксусной кислоты (он действует на эмаль, растворяя ее). Конечно, опыты эти относятся только к избранным им эмалям; при других эмалях могут получиться иные числа; но во всяком случае действие уксусной кислоты больше всего проявляется при концентрации ее 20%.

В Taschenbuch für Keramiker за 1914 г. напечатана статья под заглавием: „Кремнефтористоводородный натрий как средство, вызывающее помутнение (опаковость) в эмалевой промышленности".

Кремнефтористый натрий в присутствии окиси алюминия при высоких температурах (выше 700°) дает криолит по предполагаемой реакции.

$$6Na_2SiF_6 + 2Al_2O_3 = 2(Al_2F_6\,6NaF) + 3SiF_4 + 3SiO_2$$

Таким образом при высоких температурах может образоваться криолит искусственно. Вместо окиси алюминия, можно брать каолин, полевой шпат и другие препараты, содержащие глинозем, согласно вышеприведенному уравнению: 421 в. ч. криолита соответствуют 564 в. ч. $Na_2SiF_6$ и 102 в. ч. глинозема или 259 в. ч. каолина или 559 в. ч. калие-

вого полевого шпата + 106 в. ч. соды. При этом надо помнить, что при реакции в присутствии $Al_2O_3$ образуется 90 в. ч. кремнекислоты, которая и должна быть учтена при расчете смеси для эмали; следовательно, на это количество кварца надо уменьшить содержание последнего в эмали.

Приводим примеры для грунт-эмали:

| | |
|---|---|
| Кварца | 17,00 *кг* |
| Полевого шпата | 30,00 „ |
| Буры | 45,50 „ |
| Прокал. соды | 2,00 „ |
| Кремнефтористого натрия | 3,00 „ |
| Селитры | 2,00 „ |
| Окиси кобальта | 0,15 „ |
| Окиси никеля | 0,32 „ |
| Окиси меди | 0,03 „ |
| | 100,00 *кг* |

Грунт-эмаль для дешевых целей

| | |
|---|---|
| Буры | 25,00 *кг* |
| Перекиси марганца | 0,89 „ |
| Полевого шпата | 25,00 „ |
| Кремнефторист. натрия | 5,10 „ |
| Окиси кобальта | 0,21 „ |
| Кварца | 25,50 „ |
| Селитры | 4,30 „ |
| Соды (кальциниров.) | 12,80 „ |
| | 98,80 *кг* |

Грунт-эмаль для вывесок

| | |
|---|---|
| Буры | 36,30 *кг* |
| Перекиси марганца | 0,48 „ |
| Полевого шпата | 18,20 „ |
| Кремнефторист. натрия | 3,60 „ |
| Окиси кобальта | 0,22 „ |
| Кварца | 31,50 „ |
| Селитры | 2,40 „ |
| Соды | 7,30 „ |
| | 100,00 *кг* |

Белая эмаль (покровная)

| | |
|---|---|
| Буры | 22,00 *кг* |
| Полевого шпата | 34,00 „ |
| Кварца | 19,70 „ |
| Кремнефторист. натрия | 11,50 „ |
| Белой глины | 2,30 „ |
| Соды | 6,40 „ |
| Селитры | 3,70 „ |
| Каолина | — |
| Магнезита | — |
| Плавикового шпата | — |
| | 99,60 *кг* |

Белая эмаль (покровная)

| | |
|---|---|
| Буры | 24,50 *кг* |
| Полевого шпата | 32,00 „ |
| Кварца | 16,00 „ |
| Кремнефторист. натрия | 12,40 „ |
| Белой глины | — |
| Соды | 7,40 „ |
| Селитры | 3,26 „ |
| Каолина | 3,50 „ |
| Магнезита | 0,50 „ |
| Плавикового шпата | 0,50 „ |
| | 100,00 *кг* |

Если желают глазурь сделать мягче, то вместо кварца применяют полевой шпат. Добавка на мельнице обычная. Количество окиси олова для простой (ординарной) белой 4%, для двойной белой — 7—8%.

Замена криолита кремнефтористым натрием в присутствии $Al_2O_3$ или соответствующего препарата в наших условиях трудно осуществима, потому что кремнефтористый натрий в СССР добывается в ограниченном количестве,[1] в Германии же он является побочным продуктом суперфосфатного производства и вполне может конкурировать с привозным криолитом (например, в эмалевом производстве).

Грюнвальд (Sprechsaal, 1910, стр. 485—497) сообщает ряд анализов и составов для грунтовой и покровной эмалей для чугуна. На основании своих исследований он дает, в среднем, следующее отношение входящих в грунтовую эмаль составных частей: $B_2O_3 : SiO_2 : \Sigma$ (щелочей + $PbO$) = 1,9 : 1 : 1,2. Отсюда средний состав грунтовой эмали для чугуна таков:

[1] В настоящее время производство фтористых соединений поставлено под Москвой, а также на суперфосфатном заводе в Виннице.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $SiO_2$ . . . . 74,76 | Молекулярная формула среднего состава этой эмали | | |
| $B_2O_3$ . . . . 8,74 | | | |
| $Na_2O$ . . . . 3,86 | | | |
| $PbO$ . . . . 2,82 | 0,104 $PbO$ | | |
| $Al_2O_3$ . . . . 5,30 | 0,521 $Na_2O$ | | 1,077 $SiO_2$ |
| $K_2O$ . . . . 1,72 | 0,156 $K_2O$ | 0,372 $Al_2O_3$ | 1,086 $B_2O_3$ |
| $CaO$ . . . . 0,60 | 0,087 $CaO$ | | 0,685 $F_2$ |
| $MgO$ . . . . 0,60 | 0,132 $MgO$ | | |
| $F_2$ . . . . . 1,60 | | | |
| 100,00 | | | |

Окись свинца может быть заменена стехиометрическим количеством буры или щелочи.

Таким образом грунтовая масса представляет фритту с содержанием: 74% кремнезема, 8—9% борной кислоты, 4—6% щелочей (без свинца) и 5—10% глинозема. Окись олова (или криолит) для основной массы не берется.

Что же касается покровных эмалей по чугуну, то Грюнвальд дает следующий средний состав:

| | Свинцовая эмаль (в %) | Не содержащая свинца эмаль (в %) |
|---|---|---|
| $PbO$ | 20 | — |
| $SiO_2$ | 37,25 | 35,00 |
| $B_2O_3$ | 9,19 | 14,66 |
| $Na_2O$ | 11,14 | 14,19 |
| $SnO_2$ | 17,42 | 13,35 |
| $F_2$ | 1,45 | 4,86 |
| $Al_2O_3$ | 2,24 | 11,35 |
| $K_2O$ | 0,05 | 6,35 |
| $MgO$ | 1,26 | 0,24 |
| | 100,00 | 100,00 |

Бесспорно, что свинцовая глазурь имеет прекрасные свойства— блеск, легкоплавкость и дешевизну. Но не надо забывать, что в эмалевом производстве окись свинца вполне может быть заменена бурой (соответств. борной кислотой и щелочью). Молекулярные формулы вышеупомянутых двух эмалевых типов следующие:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,322 $PbO$ | | 0,419 $B_2O_3$ | 0,747 $Na_2O$ | | 0,68 $B_2O_3$ |
| 0,579 $Na_2O$ | 0,067 $Al_2O_3$ | 2,000 $SiO_2$ | 0,220 $K_2O$ | 0,374 $Al_2O_3$ | 2,00 $SiO_2$ |
| 0,096 $MgO$ | | 0,225 $F_2$ | 0,033 $CaO$ | | 0,85 $F_2$ |
| | | 0,354 $SnO_2$ | 0,002 $MgO$ | | 0,34 $SnO_2$ |

В свинцовых эмалях содержание окиси свинца не должно переходить за 25%. Грюнвальд рекомендует употребление углекислого аммония для лучших белых эмалей, несмотря на то, что эта соль во время нагревания в плавильной печи улетучивается. Опыт показывает, что прибавка углекислого аммония препятствует так называемому „рванью“ или „делению“. Объяснения этого обстоятельства до сего времени не найдено. Окиси кальция или бария рекомендуется употреблять как можно меньше.

Применение плавикового шпата, несмотря на дешевизну этого флюса, Грюнвальд для производства чугунной эмали не рекомендует.

В заключение привожу результаты исследования Shaw (Trans. of the Americ. Ceram. Soc. 1909, т. XI, стр. 102—115) о составе грунтовой и покровных эмалей для железной жести (американские эмали).

Состав грунтовой эмали колеблется в следующих пределах (в мол.):

| | | |
|---|---|---|
| От 0,15 до 0,75 $K_2O$ | | |
| „ 0 „ 0,60 $Na_2O$ | | |
| „ 0,15 „ 0,64 $CaO$ | 0,1 до 0,5 $Al_2O_3$ | 1,1 — 1,7 $SiO_2$; 0,2 — 0,5 $B_2O_3$ |
| „ 0 „ 0,06 $CoO$ | | |
| „ 0 „ 0,06 $MnO_2$ | | |

Для покровных эмалей:

| | | |
|---|---|---|
| От 0 до 0,6 $K_2O$<br>„ 0 „ 0,65 $Na_2O$<br>„ 0,2 „ 0,6 $CaO$ | 0 до 0,5 $Al_2O_3$ | 1,0 до 1,8 $SiO_2$<br>0,2 „ — $B_2O_3$<br>и более |

Температура обжига для покровных эмалей между 870—925°. Для белых эмалей следует ввести окись олова в количестве 4% или 7—8% от перемалываемого сплава.

Нельзя также не упомянуть о попытках заменить в белых покровных эмалях окись олова окисью сурьмы и натриевой солью метасурьмяной кислоты (лейконином). Окись сурьмы можно вводить только в те эмали, которые предназначены для изделий, не соприкасающихся с пищей и пищевыми продуктами (например, для чугунных труб, ванн, вывесок), потому что при соприкосновении с жидкостями, содержащими органические кислоты, окись сурьмы частично переходит в жидкость, а потому такие эмали надо считать вредными для здоровья. Что же касается метасурьмянокислого натрия (лейконина), то для получения белой эмали он может считаться превосходным средством, потому что он не вреден для здоровья и дает хорошо кроющую белую эмаль. Вместо окиси олова можно вводить около 8—9% сурьмяных соединений по весу сплава при его помоле. В качестве примера укажем на белую покровную эмаль состава: буры—52, кварца — 30, полевого шпата — 80, криолита — 28, селитры — 6, соды — 9, метасурьмяной кислоты — 25 *г* (см. Sprechsaal 1912, стр. 115, ст. R. Rickmann'a). [1]

По K. E. Brown'y (Transact. of the Americ. Ceram. Soc. Vol. XIV, 1912, стр. 740—55) рекомендуется очень хорошая сурьмянистая покровная глазурь для чугунных товаров следующего состава:

| | | |
|---|---|---|
| 0,16 $K_2O$ | 0,16 $Al_2O_3$ | 1,8 $SiO_2$ |
| 0,05 $ZnO$ | | |
| 0,10 $CaO$ | 0,20 $B_2O_3$ | 0,075 $Sb_2O_3$ |
| 0,15 $PbO$ | | |
| 0,54 $Na_2O$ | Коэфициент куб. расширения — $3\alpha = 329,4$. | |

Или смесь сырых материалов в эквивалентах: 0,35 $Na_2CO_3$; 0,05 $Pb_3O_4$; 0,05 $ZnO$, 0,03 $KNO_3$; 0,06 криолита; 0,1 $Ca(OH)_2$; 0,10 буры; 0,17 полев. калиевого шпата; 1,02 кремня и 0,075 $Sb_2O_3$.

Как грунтовая эмаль, Брауном взята была следующая:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0,3 $K_2O$<br>0,24 $Na_2O$<br>0,159 $CaO$<br>0,219 $MgO$<br>0,081 $PbO$ | 0,297 $Al_2O_3$<br>0,31 $B_2O_3$ | 2,19 $SiO_2$ | Или смесь состава (в вес. кол.):<br>15 кварца, 30 полевого шпата, 10 борной кислоты, 5$KNO_3$, 5$Pb_3O_4$ . 2,2 $Ca(OH)_2$; 2,3 $MgO$, 10 криолита и 1,0 плавикового шпата. |

(Sprechsaal 1913, стр. 304); см. статью Локшина: „Техника" за 27/VII—1932 г.

В заключение приводим как пример, состав для одной эмали, которая наносится на раскаленную чугунную вещь (например, ванну) — в распыленном виде:

1. Грунт ванный:

| | |
|---|---|
| Песка | 39,2 в. ч. |
| Буры | 28,5 „ „ |
| Полевого шпата | 32,3 „ „ |
| | 100,0 в. ч. |

[1] В. П. Ваулин. „К вопросу о вредности сурьмяных эмалей". Вып. 29 (ГИКИ) 1931 г., а также книгу Штуккерта „Производство эмалей", стр. 109.

Сплавить и сплав измельчить в порошок сухим путем:

2. Покровная ванная эмаль:

| | |
|---|---|
| Полевого шпата | 14,40 в. ч. |
| Буры | 42,40 „ „ |
| Плавикового шпата | 6,06 „ „ |
| Соды | 2,20 „ „ |
| Натриевой селитры | 6,06 „ „ |
| Песка | 21,20 „ „ |
| Металлической сурьмы | 3,03 „ „ |
| Криолита (эмалевое сало) | 4,54 „ „ |
| | 99,89 в. ч. |

Все это нужно сплавить, перемолоть сухим путем.

Эта эмаль употребляется на одном эмалировочном заводе в Союзе ССР.

## 2. Брак в эмалированных изделиях [1]

Укажем следующие виды брака в эмалированных изделиях:

1. Местное отскакивание эмали: эмаль в отдельных местах поверхности изделий отскакивает вместе с грунтом — облитое бурое пятно.

Причина: плохая очистка изделий — масляное или ржавое пятно.

2. Шелушение эмали „Шумовка": эмаль со всего изделия легко сдирается.

Причина: недодержка грунта, крупный помол, мало плавней (буры, соды), передержка грунта.

3. Отскакивание эмали: эмаль отскакивает большими пластами сначала с бортов, а потом со всей поверхности.

Причина: слишком малый коэфициент расширения эмали.

4. „Цек" (сечонка) — сеть волокнистых переплетающихся трещин на всем изделии.

Причина: слишком большой коэфициент расширения эмали.

5. Местный цек — цек в отдельных местах эмали.

Причина: наплыв эмали, а также местный перегрев.

6. Подъем — трещины на поверхности эмали в отдельных местах.

Причина: большей частью на так называемых ясных или графических местах (в ваннах и умывальниках).

7. Синеватый оттенок эмали.

Причина: вследствие слабой непрозрачности эмали, недостаточного количества глушителей и забелителей; тонкий слой эмали.

8. Синие пятна — в эмали разных размеров и формы.

Причина: большею частью результат покрытия эмалью грунта с бурыми пятнами, которые обыкновенно получаются от холодной и медленной сушки грунта.

9. Матовая эмаль — эмаль не имеет глянца (блеска).

Причина: а) слишком много буры, алюминия, фтористых соединений, кальция, сурьмы; б) от недодержки отэмалированного изделия в муфеле; в) неоднократный повторный обжиг.

10. „Вскип" — местные вздутия эмали в роде пены.

Причина: выделение газообразных частей эмали—много соды и т. д.

11. „Прогар" — местные дырчатые обнажения чугуна.

Причина: передержка изделия в муфеле при высокой температуре.

---

[1] См. журн. „Химич. Промышл." за 1929 г., № 16, стр. 1201 (Локшин), Keram. Rundschau, 1929, стр. 757—759, Lokschin W., а также В. Я. Локшин, Эмалированная аппаратура, изд. 1936 г., стр. 132—135.

12. „Петушки“ (звездочки) — ряд лучеобразно расходящихся оплавленных углублений в эмали.

Причина: местные удары высушенных, но необожженных еще изделий.

13. „Лягушатник“ — местные скопления мелких белесоватых пятен, напоминающих лягушечью икру.

Причина: несоответствие количеств, прибавленных в молотую эмаль (при крытии изделий) глины и соды; при слишком замедленной сушке изделий; при недостаточно правильном обжиге.

14. „Натек“ — местные утолщения слоя эмали.

Причина: неправильное крытие эмали.

15. Лизуны (стеки): стекание эмали, вследствие чего обнажается грунт.

Причина: плохо составленная при цежении эмаль (эмаль недостаточно связана содой при крытии изделий).

16. Точечные дырочки: в эмали — причины не выяснены.

17. „Непротир“ — местный разрыв эмали.

Причина: плохая натирка эмали во время покрытия изделий.

18. Корежины — оплавленные трещины в утолщенном слое эмали.

Причина: а) слишком плотный слой эмали; б) много было дано глины в барабан при разломе; в) состав эмали.

19. „Засоры“ — неостеклованные частицы на поверхности эмали.

Причина: засорение эмали посторонними нереагирующими с эмалью частицами.

20. Черные точки („мушка“).

Причина: чаще всего результат большей истираемости черных шаров в барабане; другие причины — загрязнения.

21. „Пузыри“ — образования воздушных прослоек между эмалью и чугуном, иногда „пузырь“ лопается и обнажается чугун.

Причина: большею частью вследствие плохой очистки изделий, при плохо высушенных изделиях после 2-го покрытия эмалью.

Вместо двух эмалей, грунт-эмали и покровной, найдена возможность применять для покрытия чугунных и железных изделий один слой эмали — лепидолитовой (о лепидолите см. 2-ю часть книги, а также ст. Keram. Rundschau, 1929, № 25, стр. 434). [1]

В той же статье рекомендуется шихта для белого грунта (химич. фабрики Brüchemühle), к которой прибавляется при помоле альбанин ($Sb_2O_5$):

| | | |
|---|---|---|
| Буры | 24,05 | в. ч. |
| Боролита | 4,03 | „ „ |
| Кварца | 21,43 | „ „ |
| Каолина | 24,22 | „ „ |
| Соды | 12,10 | „ „ |
| Криолита | 9,84 | „ „ |
| Селитры | 4,28 | „ „ |

Рекомендуется также несплавляемый грунт Мельцера:

| | | |
|---|---|---|
| Боролита | 5,06 | в. ч. |
| Буры | 31,22 | „ „ |
| Соды | 2,76 | „ „ |
| Селитры | 0,92 | „ „ |
| Окиси никеля | 0,46 | „ „ |
| Окиси кобальта | 0,37 | „ „ |
| Глинозема | 8,27 | „ „ |

В указанной статье автор старается осветить вопрос о роли кобальта-никеля в грунт-эмалях по чугуну и железу.

[1] К отзывам о лепидолитовой эмали надо относиться критически.

Об окраске эмалей разными окислами металлов см. Ker. Rundschau, 1928, № 8, стр. 147.

О прочности рекламируемых эмалей под действием кислот см. статью Малиновского, Journ. Amer. Cer. Society, 1928, № 2, стр. 110. Из трех испытанных им эмалей лучшее противодействие кислотам оказала эмаль, содержащая в своем составе окись циркония.

Лепидолитовая эмаль признается лучшей кислотоупорной эмалью.

Для выявления белого цвета в эмалях рекомендуется вводить в эмалевую шихту пирофиллит — природный минерал состава $Al_2Si_4O_{11}+H_2O$ или $HAlSi_2O_6$ (66,66% $SiO_2$, 28,35% $Al_2O_3$ и 5% $H_2O$). Он большею частью содержит незначительные количества магнезии, извести и окиси железа.

Белая эмаль для других металлов (кроме железа-чугуна), например, для меди, ее сплавов (томпак, нейзильбер и т. д.), серебра, золота — применяется, главным образом, для эмалирования циферблатов из меди и ее сплавов.[1] Лучшие эмали п оданным разных авторов рекомендуются такого состава: кварца 32,8—38,8; полевого шпата 1,3—1,3; свинцовых белил 62,0—64,2; калиевой селитры 3,2—3,2; соды 1,9—1,9; мышьяка ($As_2O_3$) 5,2—5,2; поташа 2,3—2,3; натриевой селитры 2,7—2,7. Для термометрических шкал пригодны такие же смеси. Содержащая мышьяк белая эмаль на меди по Sweely имеет следующий состав: $K_2(Na)O$ : 0,3—0,7 мол., $PbO$ : 0,7—0,3 мол.; $SiO_2$: 1,3—1,8 мол.; $B_2O_3$ : 0,0—0,2 мол., $As_2O_3$ : 0,05—0,15 мол. Вообще же для циферблатов требуется эмалевая фритта, низкоплавящаяся, содержащая значительное количество свинца и бедная кремнеземом. Для замутнения применяют окись олова и трехокись мышьяка. Требуемая эластичность эмали обеспечивается значительным количеством окиси калия и окиси свинца. Также рекомендуется вводить $Na_2O$ для повышения блеска, причем опаковость эмали значительно понижается. Такая же белая эмаль пригодна не только для меди, но и для других металлов, например серебра и золота, а также для их сплавов; только помутнение должно вызываться окисью олова ($SnO_2$), а не мышьяком.

## 3. Особые эмали

К таким эмалям относится американская „Гранитэмаль“. Она отличается своей прочностью: железные полосы, покрытые такой эмалью, можно сгибать на 180° и снова разгибать, причем эмаль не отскакивает от железа. Состав шихт для фритты такой эмали (по Даниельсону) таков:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Полевого шпата | 30 | 40 | 48 |
| Буры | 28,5 | 30,5 | 40 |
| Кварца | 19,0 | 10,0 | — |
| Соды | 8,0 | 6,5 | 3,0 |
| Селитры | 4,0 | 5,5 | 4,0 |
| Плавикового шпата | 3,0 | 1,5 | — |
| Костяной золы | 5,0 | 4,5 | 3,5 |
| Окиси сурьмы | 2,5 | 1,5 | 1,5 |

При помоле фритты нужно прибавить 6% глины; 0.25% $MgO$; 0,25 $MgSO_4$; $CoSO_4$ или $NiSO_4$.

Приготовленная фритта наносится на чистую железную поверхность и медленно сушится. Высушенная поверхность имеет более или менее желтоватый цвет с заметно выступающими темными жилками, которые необыкновенно прочно пристают к железу. При обжиге эти жилки заметно выделяются на эмалевой поверхности и напоминают рисунком гранит.

[1] Относительно эмалирования изделий из медных сплавов см. примечание к стр. 103 этой книги.

## 4. Состав и плавкость эмалей

Состав эмалей характеризуется следующими данными.

Таблица 3

Таблица Дейрворста (Deurworst) состава 12 грунт. эмалей

| Состав | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Кремнезем ($SiO_2$) . . . | 51,5 | 51,5 | 51,5 | 52,5 | 53,5 | 53,0 | 52,0 | 51,0 | 54,0 | 55,0 | 53,5 | 53,5 |
| Борная кислота ($B_2O_3$) . | 10,4 | 11,4 | 12,4 | 11,0 | 11,0 | 11,0 | 11,0 | 11,0 | 11,0 | 11,0 | 9,0 | 7,6 |
| Глинозем ($Al_2O_3$) . . . | 6,5 | 7,5 | 8,5 | 5,5 | 4,5 | 6,5 | 7,5 | 8,5 | 5,5 | 4,5 | 7,5 | 7,5 |
| Окись натрия ($Na_2O$) . | 16,6 | 15,6 | 14,6 | 16,0 | 16,0 | 13,5 | 13,0 | 12,5 | 13,5 | 13,5 | 16,0 | 16,4 |
| Окись калия ($K_2O$) . . | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 |
| Известь ($CaO$) . . . . | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 3,0 | 2,0 | 1,5 | 1,0 | 2,5 | 2,5 | 1,5 | 1,0 |
| Магнезия ($MgO$) . . . | 2,0 | 1,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Окись цинка ($ZnO$) . . | 4,0 | 3,0 | 2,0 | 3,0 | 2,0 | — | — | — | — | — | — | — |
| Фтор. кальций ($CaF_2$) . | — | — | — | — | — | 5,0 | 6,0 | 7,0 | 5,0 | 5,0 | 4,0 | 5,5 |
| Окись кобальта ($Co_2O_3$) | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |

Таблица 4

Таблица протекания деформации фриттованных конусов 1—12 из этих эмалей

| Фритта | Температура начала деформации | Падение конуса (от 5° Ц в минуту) | $t_2-t_1$ | Фритта | Температура начала деформации | Падение конуса (от 5° Ц в минуту) | $t_2-t_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $t_1 = 588°$ | $t_2 = 634°$ | 46° | 7 | $t_1 = 593°$ | $t_2 = 652°$ | 59° |
| 2 | 595 | 655 | 60 | 8 | 598 | 642 | 44 |
| 3 | 615 | 658 | 43 | 9 | 610 | 655 | 45 |
| 4 | 590 | 640 | 50 | 10 | 605 | 650 | 45 |
| 5 | 582 | 646 | 64 | 11 | 584 | 626 | 42 |
| 6 | 585 | 650 | 65 | 12 | 590 | 636 | 46 |

Скорость нагревания составляет приблизительно 5° Ц в минуту.

Очень желательно рассматривать в эмалевой промышленности плавкость эмалей как функцию отношения флюсующих веществ (щелочей, борного ангидрида, фтористых соединений и т. д.) к огнестойким веществам (кремнезему, полевому шпату, глинозему и т. п.). Эти отношения могут дать приблизительную ориентацию в вопросе о плавкости для промышленных целей. Staley (Сталей) на основании химических анализов эмалей с введением известных факторов по отдельным окисям и веществам рассчитывает плавкость и, как он сообщает, получает удовлетворительные результаты. По его данным находится „огнеустойчивость" эмали; если проценты синтетического анализа эмали умножить на факторы „огнестойкости" и „плавкости" отдельных окисей и веществ, то частное из суммы произведений огнестойких окисей на сумму флюсующих веществ

выражает понятие „огнеустойчивости". В качестве отдельных факторов для различных окисей и веществ он дает следующие числа:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $SiO_2=1$<br>$Al_2O_3=3$<br>(Полевой шпат) = 0,67 | огнестойкие окиси | $CaO=0{,}5$<br>$Na_2O=1{,}0$<br>$MgO=0{,}5$ | $ZnO=1$<br>$B_2O_3=1{,}25$<br>$CaO=1{,}0$<br>$K_2O=1{,}0$ | Флюсующие вещества |

Фильгабер предлагает брать обратное отношение, которое он принимает за „плавкость" эмали.

Метод для определения огнеустойчивости, рекомендуемый Сталеем (Staley), имеет ориентировочное значение, так как роль фтористых соединений, вводимых в эмали не только в виде плавикового шпата, но и других (например, криолита и т. д.), как флюсующих веществ — не вполне выявлена вследствие летучести фтора при фриттовании и употреблении фритты как эмали; не вполне также выявлена роль $B_2O_3$ при фриттовании и применении (критика предложения Сталей в работах Otremba, Gehlhoff и Thomas).

Далее надо отметить, что факторы Сталея $K_2O=1$ $Na_2O=1$ скрещиваются с фактором полевого шпата = 0,67, потому что если для фритты мы берем полевой шпат, то тем самым при его факторе = 0,67 мы сводим на-нет факторы $Na_2O$ и $K_2O$ (или частично). Но, во всяком случае, метод аддитивности Сталея заслуживает внимания как метод ориентировочный для практиков. Не следует также забывать исследования Леонгардта и Чиммера, выявивших, что величина зерна измолотой фритты глазури оказывает влияние на деформацию конусов при их испытании на явление феномена Зегера (падение конуса при нагревании до известной температуры). [1]

## 5. О подборе наилучших составов эмалей для чугунных и железных изделий

(по Fröhlich'у) [2]

Производство эмалей в значительной степени развилось лишь начиная с середины прошлого века для приготовления эмалированных чугунных и жестяных изделий. Еще до сего времени за границей различные составы эмалей являются секретом того или иного предприятия. Поэтому определенный интерес представляет работа Fröhlich'а (директора Мейсенского эмалировочного завода), дающая методологию подсчета и подбора различных составов эмалей. Автор отмечает, что, по существу, никаких секретов в производстве нет и не должно быть, так как в зависимости от качества чугуна или железа, условий обжига и ряда других причин, — зарекомендовавший себя в одних условиях состав должен быть изменен в других условиях. Наиболее стойкие и хорошие эмали настоящего времени мало отличаются от первоначальных рецептов мастеров начала XIX века, которые в качестве исходного материала брали сперва богемское стекло (хрусталь) и несколько позднее — улучшенные Шоттом и Винкельманом — иенские стойкие боро-силикатные стекла. Для понижения температуры плавления и заглушения стекла прибавлялась борная кислота; кроме того повышалось содержание щелочей и вводилась в некоторых случаях окись олова. Затем для грунтовых масс в качестве так называемых закрепляющих окислов применяли до 1,5% CoO, NiO и MnO.

На 100 частей шихты исходного стекла (в случае богемского хрусталя),

---

[1] См. 2-ю часть книги „Жесткость плавления глазурей".

[2] Из статьи Л. Е. Крушель (журнал „Українські Силікати" за 1931 г.).

прибавлялось от 30 до 50 частей буры, что при пересчете на стекло давало 10,9—16,6% борной кислоты в составе последнего.

В том случае, если исходным стеклом являлось иенское, — изменение шихтовки производилось, главным образом, за счет повышения процента щелочей и понижения содержания кремнекислоты при постоянном количестве $B_2O_3$. При введении указанных изменений в исходные стекла получается ряд составов с определенным содержанием кремнекислоты, глинозема и двойных окислов определенной суммы плавней (%₀ флюсов), а также с принятыми коэфициентами расширения. Этих шихт и следует придерживаться в случае дальнейшего изменения состава в применении к окрашенным или опаковым эмалям.

Ниже приведены составы прозрачных эмалей, полученных в результате изменений шихт богемского и иенского боро-силикатного стекла:

Таблица 5

| | Богемское стекло. Шихта | Эмаль. Шихта | Состав стекла | | Состав эмалей | Иенское стекло | Эмаль из этого стекла |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Песок | 51 | 30—50 | $SiO_2$ | 67,8 | 57,2—51,6 | 66,5—61,5 | 56,5—41,5 |
| Полевой шпат | 10 | „ | $K_2O$ | 3,7 | 3,1— 2,6 | 1 — 3,0 | 5,0—11,0 |
| Калиевая селитра | 4,5 | „ | $Al_2O_3$ | 2,4 | 1,9— 1,8 | 3,5— 4,5 | 5,5— 8,5 |
| Сода | 23,3 | „ | $Na_2O$ | 16,4 | 18,6—19,9 | 9,0—12,0 | 15,0—24,0 |
| Бура | — | „ | $B_2O_3$ | — | 10,9—16,6 | 9,0— 9,0 | 9—0 |
| Известковый шпат | 3,5 | „ | CaO | 2,3 | 2,0— 1,8 | 1,5— 1,3 | 1,2— 0,7 |
| Окись магния | 2,7 | „ | MgO | 1,5 | 1,3— 1,2 | 3,0— 2,7 | 2,3— 1,3 |
| „ цинка | 5 | „ | ZnO | 5,9 | 5,0— 4,5 | 6,5— 6,0 | 5,5— 4,0 |
| % флюсов | — | — | | 20,2 | 32,6—39,1 | 19 —24 | 29 —44 |
| Коэфициент расширения | — | — | | 284 | 287—291 | 194—238 | 283—422 |

Количество флюсов в стекле с 19—24% повышается до 39% и даже 44 в эмали. Коэфициент расширения постоянен для одной группы эмалей и близок к таковому для богемского стекла, повышаясь до 422 для второго ряда.

Не вполне выясненным до сего времени является вопрос о пределах замены двойных окислов глиноземом и кремнекислотой, без влияния на прочность, кислото- и термостойкость эмалей. Путем постепенного подбора и испытания в производстве была найдена стойкая эмаль с измененным количеством этих окислов. Дальнейшее, неотражающееся на качестве понижение их допустимо лишь в незначительных пределах. В вышеприведенных эмалях может изменяться количество борной кислоты, причем за счет последней вводится фтор и фтористый кальций (за счет двойных окислов). Наиболее часто встречающееся количество $B_2O_3$ колеблется в пределах 11—9,0%₀.

На основе вышеприведенных соображений Fröhlich'ом построена таблица составов эмалей, грунтовых масс, прозрачных и опаковых, которые он рекомендует принимать за основу при всех расчетах. Те или другие изменения и добавки могут вноситься только с таким расчетом, чтобы

основные показатели эмали, а именно количество флюсов и коэфициент расширения, — существенно не изменялись.

Эти показатели следующие:

| | Грунтовые массы | Покровные массы: цветные | белые |
|---|---|---|---|
| % флюсов | 32—40 | 37—39 | 39—41 |
| Коэфициент расширения | 280—320 | 290—350 | 350—391 |

Сумма флюсов в грунтовой массе должна быть на 2—3% ниже, чем в соответствующей покровной, так как по условиям производства грунтовая масса всегда более тугоплавка.

Во флюсы полностью переходят $K_2O$, $Na_2O$, $B_2O_3$; что касается сложных веществ (как $CaF_2$, $6NaF$, $Al_2F_6$ и $Na_2SiF_6$), то из них одна часть улетучивается (15—25%), другая часть переходит в основную массу и, наконец, некоторая часть — во флюсы. Фтористый кальций дает 50% основных веществ (извести) и 25% флюсов (фтор); фтористый натрий-алюминий (криолит) переходит 25% в основные (глинозем) и 55% в флюсы (фтор и натрий) и, наконец, кремне-фтористый натрий разлагается на 15% кремнекислоты и 65% плавней (фтористый натрий). Если принять теоретический выход продуктов плавки (без учета улетучивания фтористых соединений), то % флюсов в приведенных соединениях повышается до 50% в виде $CoF_2$, 80% в виде $Al_2F_6$, $6NaF$ и 85% в виде $Na_2SiF_6$.

Метод определения состава шихт таков: например, необходимо подобрать грунт-массу с коэфициентом расширения $300.10^{-7}$. Из таблицы находим что этому условию соответствует масса с количеством флюсов в 33%. Иенские боро-силикатные стекла содержат от 9 до 11% $B_2O_3$; это же количество вполне достаточно для более легкоплавкого стекла (900—1000°). Таким образом, принимая % борной кислоты, равный 11%, находим, что остальные 22% флюсов должны быть распределены между KNa и фтористыми соединениями. Обычно на фтористую кислоту из $CaF_2$ падает от 2—3,5%; остальное количество распределяется между K и Na в отношении 1:(1,8—2,4). Остающиеся 67% так называемых основных веществ (Grundstoffe) распределяются между кремнекислотой, глиноземом и двойными окислами. Из таблицы эмалей с одинаковой суммой флюсов находим, что при требуемом коэфициенте расширения % кремнекислоты определяется в 51—52% и содержание двойных окислов равно 8. Остается произвести только еще одну операцию — распределить эти 8% между известью, магнезией, окисью цинка и фтористым кальцием так, чтобы эластичность эмали была сохранена в соответствии с заданной.

Как известно, коэфициент расширения посудной жести имеет в среднем $400.10^{-7}$, в то время как грунтовые массы дают только $300.10^{-7}$, что обусловливает высокое напряжение в слое эмали; поэтому, необходимо стремиться к повышению коэфициента расширения грунтовых масс при их подборе.

Fröhlich приводит ряд высокоэластичных грунтов (согласно иенским данным) с содержанием ZnO и несколько менее эластичных полевошпатовых составов. Он считает необходимым отметить, что введение цинка, вопреки существовавшему предубеждению, вполне безвредно и, даже наоборот, представляет ряд преимуществ ввиду следующих его положительных свойств: прочности, огнестойкости, хорошей теплопроводности, термической устойчивости. Прибавление ZnO повышает сопротивление стекла на раздавливание и уменьшает его склонность к растрескиванию.

Для жести обычной толщины от 0,4 до 0,8 *мм* % флюсов в грунтмассах лежит в пределах 33—35% и в покровных массах 38—40%. Если принять во внимание добавки при помоле в виде глины и олова, то эти цифры снизятся до 31—33% и 33—36%.

Таблица 6

Пределы колебаний составов различных эмалей при определенном количестве флюсов

| | Грунтовая масса | Полуопаков. эмали | Полубелые покровные | Белые покровные |
|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 51,0—53,3—51,5 | 43—49 | 48,0 | 46,7—46,0 |
| $K_2O$ | 7,0— 7,0— 7,0 | 5,6— 6,8 | 7,0— 5,6 | 7,0— 5,6 |
| $Al_2O_3$ | 6,5— 7,5— 8,5 | 8,1— 6,3 | 6,0— 8,1 | 6,0— 8,1 |
| $Na_2O$ | 16,6—16,0—14,6 | 11,4—15,0 | 11,6—14,4 | 4,9— 8,4 |
| $B_2O_3$ | 10,4— 7,6—12,4 | 9,0—10,2 | 10,4— 9,0 | 10,4— 9,0 |
| CaO | 1,0— 1,0— 2,0 | 1,3— 1,9 | 2,0— 1,3 | 2,0— 1,9 |
| $CaF_2$ | — 5,5— — | — 5,9 | 6,0— 5.3 | 6,0— 5,3 |
| Криолит | — — — | 16,0— 4,0 | 8,0 | 16,0 |
| MgO | 2,0— 0,5— 1,0 | 0,3— 0,9 | 1,0— 0,3 | 1,0— 0,3 |
| ZnO | 4,0— — 2,0 | 5,3— — | — | — |
| Закрепл. окислы | 1,0— 1,0— 1,0 | — — | — | — |
| % флюсов | 34 | 38—38,5 | 38—38,5 | 38—38,5 |
| Коэфициент расширения | 316, 329, 308 | 333—371 | 329—350 | 329—348 |

Из таблицы виден постепенный переход от грунтовых масс к покровным с различной степенью глухоты. При сравнении конечных результатов с составом исходного иенского стекла, необходимо обратить внимание на почти постоянное содержание борной кислоты, близкое к исходному количеству.

Окись цинка частично сохранена. Значительно уменьшено содержание кремнекислоты, повышено количество глинозема и щелочей (главным образом, натрия), причем, по мере увеличения количества криолита % окиси натрия понижается, падает до 4,9% при 16% криолита; содержание калия почти постоянно.

Все эти изменения приводят к вполне устойчивым, прочным эмалям с температурой плавления в пределах 900—1000° и коэфициентами расширения на 20—25% ниже таковых для посудной жести.

Fröhlich считает, что при подборе состава проще и надежнее всего оперировать этими, уже испытанными составами с ограниченным числом компонентов, чем усложнять и удорожать производство введением новых сложных шихт и дорогих материалов.

Вышеприведенные эмали, рекомендуемые Fröhlich'ом, могут быть применены только для жестяной и чугунной посуды, в условиях работы которой они являются достаточно кислотостойкими.

При подборе составов высокостойких эмалей необходимо положить в основу замену легко растворимых щелочей более стойкими щелочными землями. Пониженная температура плавления достигается введением некоторого количества борной кислоты. Stuckert отмечает, что эти кислотоупорные эмали приближаются по составу к иенским стеклам, представляя собой кальциево-магниевые боро-силикаты, содержащие незначительные количества цинка (который, будучи прибавлен в определенных пределах, поднимает стойкость эмали). В литературе нет точных указаний о составах этих эмалей и большинство известных рецептов по существу не дает кислотостойких соединений.

Исследуя влияние отдельных окислов на кислотоупорность, Uchida нашел, что наилучшее влияние оказывает BaO и MgO.

В качестве высокостойкой зарекомендовала себя эмаль следующего состава: 13,8% BaO, 61,5% $SiO_2$, 20,5% $Na_2O$, 4,2% $B_2O_3$. При обработке зерен размером 0,213 *мм* в течение 48 часов 10% серной кислотой в раствор перешло 0,28%. Борная кислота, так же как и криолит, способствует понижению кислотостойкости эмали. Введение глушителей и красителей как веществ, обладающих незначительной стойкостью, обычно избегается; допустимо лишь употребление небольших количеств окисей олова и циркона. До сих пор найдены эмали, пригодные только для нанесения на чугун. Кислотоупорные эмали для жести пока не изготовляются. Ясно, что эмали, которые должны обладать стойкостью по отношению к щелочам, должны иметь иной состав, чем кислотоупорные эмали.

Мнение о том, что кислотоупорных эмалей в полном смысле слова не существует и что многие рецепты имеют мало общего со стойкими эмалями, подтверждает своим сообщением в Journ. Amer. Cer. Soc. за 1928 г. А. Малиновский. Автор подверг исследованию три рекомендованные Вальтером (Walter) и Карстеном (Karsten) шихты кислотоупорных эмалей. Характерным для этих эмалей является содержание криолита, окиси цинка, окиси олова, сурьмянокислого натрия и мельтоксина (препарата циркона):

Таблица 7

Состав фритт

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 31,94 | 33,39 | 51,19 |
| $Al_2O_3$ | 7,32 | 10,04 | 5,26 |
| $K_2O$ | 3,94 | 1,92 | 1,18 |
| $Na_2O$ | 11,65 | 18,47 | 14,38 |
| $B_2O_2$ | 10,54 | 9,64 | 9,35 |
| CaO | — | — | 3,34 |
| MgO | — | — | 0,85 |
| ZnO | 12,43 | — | 1,55 |
| Криолит | 5,18 | — | — |
| Плавиков. шпат | 4,14 | — | — |
| $NaSbO_3$ | 12,43 | — | — |
| $SnO_2$ | — | 17,99 | — |
| F | — | 13,88 | 0,76 |
| $ZrO_2$ | — | — | 12,40 |
| Коэфиц. расширения | 345 | 362 | 266 |
| Отношение огнестойкости к флюсам $\frac{R}{F}$ | 1,013 | 1,23 | 2,21 |

Для каждого состава эмали Карстеном дана была ее шихтовка; все три эмали были сплавлены, нанесены на пластинки, и последние подвергнуты действию 5, 10, 15, 25% соляной кислоты.

Действие кислоты сказалось особенно сильно на эмали 2. Проба на растворимость зерен эмали (сито между 20 и 30 отв.) в течение 36 часов в 25% соляной кислоте показала потерю в весе: фритта № 1 — 17,41%, № 2 — 26,69% и № 3 — 6,89%.

Таким образом все три эмали оказались нестойкими, причем наилучшие результаты дала фритта (III) с содержанием $ZrO_2$ и максимальным отношением $\frac{R}{F} = 2,21$.

## 6. О глушителях в эмалевой технике

(Из книги Ludwig Stuckert „Emailfabrikation")

Глухота в эмалях — помутнение прозрачного вещества — объясняется тем, что падающий свет, попадая в среду, не проходит ее беспрепятственно. Вследствие явлений преломления, отражения и отклонения, вызываемых содержащимися в веществе частичками несколько иной оптической плотности падающий свет рассеивается и отклоняется от своего первоначального направления.

Каждый из трех факторов (преломление, отражение и отклонение) в отдельности способен вызвать помутнение; но в технике обычно имеет место одновременное действие всех 3 причин. Величина помутнения вследствие преломления для поверхностных слоев вещества зависит от разности коэфициентов преломления основной массы стекла и преломляющих частичек; увеличение разности (положительной или отрицательной) повышает помутнение.

Таким образом глушителями могут быть вещества как с высоким коэфициентом преломления ($nd > 2$), так и с низким, как например, пузырьки газа (водяной пар, воздух $nd \sim 1$).

Значительно сложнее явления, происходящие в глубоко лежащих слоях вещества. Благодаря всестороннему освещению этих слоев интенсивность светорассеивания увеличивается не только пропорционально разности коэфициентов преломления, но и (согласно закону Кирхгоффа и Клаузиуса) пропорционально абсолютному коэфициенту преломления вещества. Оба эти фактора суммируются, и поэтому — при одинаковой разности коэфициентов преломления — помутнение в оптически более плотной среде выше, чем в менее плотной (при равенстве всех остальных условий). Величина светорассеяния, кроме того, повышается с увеличением дисперсности среды, причем кристаллические частицы влияют сильнее, чем круглые (пузырьки).

Все три перечисленных момента сохраняют свое значение и для случая помутнения при отражении; следует только отметить влияние полного внутреннего отражения лучей. Последнее имеет место в том случае, если из среды с более высоким коэфициентом преломления луч падает на поверхность среды с меньшим коэфициентом преломления под углом больше предельного, который связан с коэфициентом преломления (п) следующим соотношением: б. (пред. угол) = 1. Ясно, что с увеличением „п" предельный угол уменьшается, т. е. увеличивается число лучей, дающих полное внутреннее отражение, а параллельно с этим и интенсивность бокового светорассеяния.

Проблема глушения (помутнения) вещества отражением и преломлением связана, повидимому, с характером распределения частиц, причем смесь частичек различной величины или полидисперсное распределение их создают наилучшие условия для помутнения. Оптимальное соотношение размеров частиц еще совершенно неизвестно.

Если размер частиц дисперсной фазы падает до величины длины волны света (ок. 0,5 n), то законы преломления и отражения теряют свое значение, уступая место явлению дифракции или отклонения.

Интенсивность излучения света частичками увеличивается с уменьшением их размеров до максимума и потом быстро падает. Это обусловлено и наличием максимума в кривой интенсивности помутнения от отклонения в зависимости от размеров частиц.

Для каждого данного размера частиц может быть найден максимум помутнения при наличии всех трех факторов: преломления, отражения и отклонения. Глухота от отклонения может наступить и в том случае, если

концентрация дисперсной фазы настолько велика, что размер промежутков основной массы между включенными частицами приближается к размерам длины волны света. Этот случай возможен только в эмалях, проникнутых мельчайшими пузырьками газа.

В зависимости от рода глухоты (помутнения) в технике различают 4 вида последней:

1) Основное стекло содержит нерастворимые частицы другого вещества с более высоким коэфициентом преломления. Это явление наступает в том случае, если составные части эмали фриттуются отдельно, с последующим добавлением глушителя при помоле, что часто имеет место при производстве эмалированной жести. При обжиге изделий из фритты образуется хорошо сплавленное стекло, в котором в качестве дисперсной фазы содержится глушитель, добавленный при помоле.

2) Глухота обусловлена выделением из стекла отдельных составных частей или в общем случае расстекловыванием. В этом случае фриттование производится вместе с глушителями. При остывании последние выделяются или самостоятельно или же в соединении с окислами эмали. Опалесценция художественной эмали и глушение фтористыми соединениями основаны на указанном явлении.

По теории пересыщенных растворов Таманна факторами, определяющими это явление, являются — скорость кристаллизации и способность кристаллизации, зависящие от температуры и дающие вполне определенные максимумы, характерные для данного вещества. Если область самопроизвольной кристаллизационной способности находится в пределах низких температур, то образующиеся многочисленные центры кристаллизации, не имея возможности расти, — остаются вне пределов восприятия ультрамикроскопа, а следовательно, и глаза. В случае совпадения температур способности и скорости кристаллизации образующиеся центры вырастают до видимых размеров и дают заметную глухоту, причем увеличение числа и размера кристаллов продолжается в течение долгого времени, этим и могут быть объяснены имеющиеся наблюдения над тем, что при продолжительном лежании глухота эмалированных изделий повышается.

3) Глухота, основанная на разделении (Entmischungsprozess). Вещества, растворяющиеся неограниченно в стекле при высокой температуре,—выделяются при понижении последней. Если масса достаточно вязка, то разделение происходит в форме мельчайших капелек стекла (аналогично молочной эмульсии). Это явление обусловливает гетерогенность смеси и ее коэфициентов преломления и делает стекло глухим и непрозрачным. Такого рода эмульсионная глухота может быть наблюдаема в бор- и свинецсодержащих эмалях, а также имеет место при введении костяной золы.

4) Глухота вызывается пузырьками газа, находящимися в стекле или эмали в качестве дисперсной фазы. Точный состав газа этих пузырьков до сего времени не выяснен. На основе исследований, производившихся над техническими стеклами, удалось установить, что возможно наличие $CO_2$, $O_2$ и $SO_2$, воздуха или паров воды; в большинстве случаев, повидимому, присутствует смесь некоторых из этих газов. Этот вид помутнения является наименее исследованным, хотя наличие таких пузырьков давно установлено.

Обычно явление глухоты обусловлено суммой факторов 1-го, 2-го и 4-го. В случае явления расстекловывания или наличия пузырьков газа особенное значение имеет вязкость жидкости, так как вязкая жидкость задерживает рост мелких кристаллов в крупные — агрегаты, которые уже не вызывают помутнения.

Вещества, вызывающие глухоту, называются в технике глушителями и должны отвечать двум условиям:

1) коэфициент преломления глушителя должен быть выше такового для исходного стекла;

2) глушитель должен обладать минимальной растворимостью в эмалевом флюсе или же способностью обратного выделения частиц из раствора при охлаждении.

Обоим условиям в максимальной степени отвечают окислы металлов 4-й группы и, частично, — 5-й группы.

Сравнительная таблица коэфициентов преломления.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Окись олова | 2,04 | Двуокись церия | 2,0—2,2 |
| Окись циркона | 2,40 | Трехокись сурьмы | 2,6 |
| Двуокись титана | 2,5—2,7 | | |

Наилучшими глушителями являются окислы титана и сурьмы; последние в виде $Sb_2O_3$ и $Sb_2O_5$ применяются в технике уже в течение большого периода времени. Параллельно с собственно глушителями применяются также и другие вещества, вызывающие помутнение, а именно фтористые соединения. Глушение фтористыми соединениями практикуется уже в течение десятилетий. Химическая природа явления была в течение долгого времени неизвестной и только недавно выяснена благодаря работам Agde и Krause. Они доказали путем рентгенографических и микроскопических исследований, что глушащими соединениями являются выделения NaF и $CaF_2$ и смеси этих веществ в различном соотношении. Коэфициенты преломления $CaF_2 = 1,435$ и $NaF = 1,35$ близки к таковому для стекла и поэтому помутнение, ими вызываемое, незначительно (если оно не сопровождается явлениями другого рода). В большинстве случаев сопровождающим фтористые соединения моментом является наличие в эмали пузырьков газа. В числе работ по исследованию включений газа имеются наблюдения Vielchaber'a, установившего размер пузырьков в 0,001—0,005 *мм* в диаметре.

В литературе имеется много указаний о роли пузырьков при глушении эмали, причем состав заключенного в пузырьках газа (при наличии фтористых соединений в шихте) предполагается в виде фтора и $SiF_4$.

Staley несколько иначе объясняет природу этих пузырьков, относя их за счет $CO_2$ — остаток неразложившихся карбонатов. Исследования над прозрачными стеклами Washburn'a показали, что в стекле содержатся пузырьки, наполненные $CO_2$, $O_2$ и $N_2$, которые происходят исключительно из компонентов стекольной шихты. Аналогичное явление наблюдается в эмалях; в частности, имеются указания о том, что селитра не разлагается сразу нацело при фриттовании, а дает выделение газов даже при обжиге изделий. Причина этого заключается в том, что в первой стадии частично образуются нитриты, значительно труднее разлагаемые, чем нитраты.

Ландрум считает, что эти пузырьки могут содержать пары воды, на основании чего в некоторых патентах предлагаются в качестве глушителей гидраты олова и циркона.

По указанию Бенелена (Benelen'a) речь идет о гидратах и гидрогелях, легко отдающих свою воду в присутствии щелочей. Влага в стекле задерживается в некоторых случаях благодаря высоким поверхностным силам натяжения.

Недостаточная продолжительность обжига, не позволяющая пузырькам газа удалиться, обусловливает известное их содержание в качестве дисперсной фазы. Это имеет место в том случае, если длинный интервал размягчения задерживает выделение газов, а большая вязкость обусловливает высокую степень дисперсности последних.

С выяснением вопроса о наличии и роли пузырьков газа становится понятным, что глушение фтористыми соединениями обусловлено как выделением NaF и $CaF_2$, так и выделением пузырьков газа (фтора и $SiF_4$).

Глушение пузырьками газа может быть получено в результате разложения ряда органических соединений (например, муравьиной кислоты и ее солей, уксусной кислоты, нафтола, бензидина и др.), а также и в результате окисления органических соединений селитрой и др. окислителями.

## 7. Химические свойства эмалей

(Из книги Ludwig Stuckert „Die Emailfabrikation")

При рассмотрении химических свойств эмалей приходится ограничиться исключительно выяснением их отношения к воде и разбавленным кислотам. Вопрос о действии концентрированных кислот и щелочей актуален в отношении мало изученной группы кислотоупорных эмалей. Легкоплавкие и, в частности, свинцовые эмали легко подвергаются действию углекислоты воздуха.

Растворимость эмалей в воде и кислотах очень слабо изучена. В отдельных случаях имеются данные о количестве растворенных *мг* веществ, отнесенные к величине поверхности эмалированного образца. Определенный свет на явление растворимости эмалей проливают наблюдения над аналогичными свойствами стекол. Эти наблюдения, содержание которых приводится ниже, позволили выявить известную зависимость между строением и стойкостью стекла.

В качестве исходного вещества был взят для исследования чистый силикат натрия $Na_2O.SiO_2$. В противоположность обычному процессу, когда в раствор переходит часть вещества целиком (без какого-либо химического изменения) — в данном случае наблюдается усиленное выщелачивание $Na_2O$ и значительно меньшее растворение кремнекислоты; в конце концов можно перевести всю окись натрия в раствор, причем кремнекислота остается в виде нерастворимого скелета. Даже это простейшее стекло дает указания о сложности процесса растворения, который может быть расчленен на два периода: первоначальное разбухание (Quellung) и гидратизация составных частей стекла и затем расщепление его, с последующим растворением в воде продуктов расщепления. Расщепление силикатов тем слабее, чем выше отношение кремнекислоты к щелочам. При введении других окислов (например, $CaO$, $Al_2O_3$, $B_2O_3$) явление растворимости, не меняясь качественно, дает другие количественные показатели. С введением двойных и тройных окислов стойкость стекла по отношению к воде сильно повышается.

В виду того что действие воды на стекло не является чистым растворением, принято говорить о „выщелачивании" стекол. Благодаря имеющему место явлению выщелачивания, стекла не могут давать насыщенных растворов, которые определяют предел растворимости нормальных веществ. Переход составных частей стекла в раствор прекращается с окончанием процесса гидратизации. Этот момент наступает для всех стекол ранее, чем достигнуто насыщение раствора отдельными продуктами разложения.

В большинстве случаев продолжительность наблюдений недостаточна для получения конца выщелачивания. Поэтому обычно измеряется не абсолютное количество выщелоченных веществ, но скорость выщелачивания (количество, отнесенное ко времени), которая и определяет стойкость стекол и эмалей.

Выщелачиваемость стекол и эмалей зависит от рода содержащихся в них окислов. Кеппелер (Keppeler), например, предположил, что одновременно со связанными окислами в стекле имеются и свободные окислы, и мерой растворимости считает степень химического сродства окиси и воды. За меру свободной энергии гидратации он принимает тепло гидра-

тации, равное для $K_2O$ — 42 100 *кал.*, $Na_2O$ — 35 000 *кал.*, CaO — 15 500 *кал.*, MgO — 5400 *кал.* на молекулу и отрицательное для окиси цинка.

Растворимость стекла падает при замене впередистоящих окислов приведенного ряда последующими. Если же принять во внимание наличие связанных кремнекислотой окислов, то эта закономерность сохраняется, так как в процессе выщелачивания эти окислы, путем гидролиза, выделяются из своих соединений согласно приведенному ряду теплот гидратации.

Изменение состава стекол путем гидролитического выделения окислов из соединений является только частью процесса выщелачивания. Определяющей является также растворимость отдельных окислов, так как большая растворимость обусловливает большую разность концентраций вещества в отдельных слоях раствора, а тем самым и скорость диффузии, быстрее удаляющей окислы с поверхности стекла, что создает условия для лучшего растворения новых его слоев. Содержание легкорастворимых в воде окислов повышает растворимость стекла и эмали. Стеклообразующие окислы в отношении растворимости располагаются в такой же последовательности, как и в отношении теплоты гидратации. Отсюда может быть выведено следующее общее правило: в стеклах одинакового молекулярного строения растворимость составляющих окислов влияет на их способность выщелачивания. Многочисленные опыты подтвердили эту закономерность, установленную Кеппелером. Естественно, что имеются также и исключения, в особенности в отношении ZnO; в данном случае при известной концентрации наступает максимум химической стойкости.

Повышение содержания кремнекислоты значительно уменьшает выщелачиваемость стекол и эмалей. Кремнекислота играет роль разжижающего окислы вещества и передвигает уравнение равновесия, согласно закону действия масс, в сторону недиссоциированных силикатов, значительно более стойких, чем продукты диссоциации. Кремнекислота сама по себе не является абсолютно нерастворимой; некоторые кислоты и, особенно, щелочи растворяют выделившуюся в виде геля $SiO_2$ и, таким образом, способствуют проникновению растворителя внутрь стекла.

Борная кислота, введенная вместо кремнекислоты, во всех случаях ухудшает стойкость стекол и эмалей (Keppeler и Ippach). По их данным с ростом $B_2O_3$ повышается даже растворимость других окислов. Это может быть объяснено тем, что борная кислота, выщелачиваясь, облегчает доступ воды внутрь стекол и эмалей. Таким образом борная кислота, введенная вместо кремнекислоты, оказывает отрицательное влияние на стойкость. Применение ее в эмалях обусловлено исключительно необходимостью получения легкоплавких соединений. В кислотоупорных эмалях, где легкоплавкость не играет роли, применение борной кислоты очень ограничено.

Кроме влияния химического состава стекла, на растворимость его известное влияние оказывает так называемое „пространственное защитное действие“, выражающееся в том, что труднорастворимые соединения охватывают легкорастворимые и защищают их от выщелачивания. Это явление может наступить в том случае, если труднорастворимый компонент содержится в большом количестве.

В таких стеклах растворимость изменяется скачкообразно при изменении состава. На основе ориентировочных подсчетов Таманн определил размер защитного действия такого рода для веществ с определенной пространственной решеткой.

Общеизвестно, что плохо отожженные стекла обладают большей выщелачиваемостью, чем хорошо отожженные. Это явление объясняется тем, что в быстро охлаждаемом стекле застывают стабильные при высоких температурах соединения, которые являются метастабильными при низких температурах. Повторный разогрев при обжиге изделий с последующим

охлаждением недостаточен для восстановления необходимого равновесия. Метастабильные соединения обычно сильно активны и обусловливают повышение растворимости. Этот фактор имеет особое значение в отношении быстро остуживаемых эмалей, так как стекла обычно дольше нагреваются и медленно и осторожно охлаждаются. Поэтому можно утверждать, что стойкость эмалей обычно ниже, чем ожидаемая на основе данных об их химическом составе.

Стойкость ответственных кислотоупорных эмалей отчасти обусловлена осторожным медленным охлаждением изделий.

Неоднородность шихты и плохое перемешивание сплава вызывают повышенную растворимость, так как кислота или вода, проникая через места пониженной прочности, разрушают в конечном итоге всю массу стекла. Этим объясняется в некоторых случаях внезапно наступающая высокая растворимость удовлетворительно подобранных эмалей.

Действие кислот и щелочей слабой концентрации в общем очень незначительно и отличается от действия воды. Более высокая концентрация ионов в большинстве случаев обусловливает повышенную скорость разложения силикатов, а следовательно, и эмалей. Растворяющее влияние кислот основано на их действии на окислы эмали. В некоторых случаях (как, например, при фосфорной и плавиковой кислотах) действию последних подвергается кремнекислота, и выщелачиваемость повышается настолько, что приводит к полному разрушению. При исследовании стекол в качестве растворителя чаще всего берется вода; при исследовании эмалей всегда берут разбавленные кислоты, так как эмали обычно служат в условиях слабо кислых растворов (кислота пищи в случае кухонной посуды).

Степень выщелачивания стекол и эмалей в значительной мере зависит от величины поверхности, подвергнутой действию растворителя; поэтому, количественное определение растворимости должно быть отнесено к единице исследуемой площади.

Первые исследования выщелачиваемости эмалей кислотами были произведены над эмалированной посудой, причем определялось количество выщелоченных свинца и борной кислоты. В качестве растворителя была взята 4% уксусная кислота.

Влияние уксусной кислоты по Ландруму максимально при 20% ее растворе. Ниже приводим таблицу растворимости исследованной им эмали:

| Концентр. уксусной кислоты в % | Выщел. кол. эмали в *мг* |
|---|---|
| 1 | 4,8 |
| 3 | 10,1 |
| 5 | 14,9 |
| 9 | 18,5 |
| 15 | 21,3 |
| 20 | 22,4 |
| 25 | 17,9 |
| 30 | 18,9 |
| 40 | 13,0 |
| 80 | 1,6 |

Второй ряд цифр дает при 1% растворе 3,4; при 15%—16,7%; при 20% цифра не указана; при 25%—9,9 и при 80%—1,4 растворенного вещества.

Характерно то, что при 25% уксусном растворе выщелачиваемость в обоих случаях менее двух рядом стоящих точек (20% и 30%), т. е. тут мы имеем некоторый минимум.

По указаниям Ортона эмали могут быть классифицированы в зависимости от крепости кислоты, их разрушающей. Исследований, достаточных для составления „ацидолитов“ (линий одинаковой растворимости), пока еще не существует. Влияние отдельных окислов на растворимость выражается в том, что по Шоу (Show) введение $Al_2O_3$ ее понижает, а $B_2O_3$ повышает, при постоянном количестве всех остальных компонентов. Ландрум пришел как раз к обратным результатам относительно

$Al_2O_3$. Противоположность результатов указывает на несравнимость исследований.

Указания Шоу наиболее правильны, так как по данным Кеппелера уже незначительные добавки окиси алюминия влияют улучшающе на стойкость стекла, причем это влияние тем заметнее, чем менее стойко стекло само по себе.

Исследования действия других кислот на эмали были проведены Шоу (Show) и Постом (Post); первый наблюдал влияние лимонной и щавелевой кислот, а второй — влияние винной и лимонной кислот. Кроме того Шоу наблюдал еще действие 1% серной кислоты. В противоположность имеющему место максимуму при действии уксусной кислоты, в случае лимонной и винной кислот растворимость становится постоянной, начиная от определенной концентрации кислоты и выше; таким пределом является 10% раствор. Пост исследовал растворимость эмали, подвергая действию кислоты измельченный до определенной величины зерна порошок в течение 36 часов.

Керстан и Шауер (Schauer) брали соляную, азотную, фосфорную и винную кислоты. По их данным максимум растворимости наступает в соляной кислоте при концентрации в 25% и в азотной — 35%. Соотношение веществ, выщелачиваемых из одного и того же стекла разными кислотами, — различно; некоторые из них предпочтительно растворяют борную кислоту, другие — щелочи.

Ясно заметна различная растворимость быстро и медленно охлажденных эмалей; первые дают более сильное и неравномерное разъедание.

Малиновский указывает, что охлажденные на воздухе эмали более стойки, чем фритты, быстро охлажденные путем погружения в воду. Резкое охлаждение оставляет в составе стекла диссоциированные при высоких температурах, с более низким молекулярным весом, соединения. Это состояние диссоциации и незначительное число молекул, ассоциированных в большие комплексы, объясняют повышенную растворимость эмалей.

По данным Шауера (Schauer) растворимость эмалей в различных кислотах пропорциональна степени диссоциации последних. Кеппелер дает указания на основе своих наблюдений над стеклами, что химическая стойкость соединений, близких к эвтектике, очень низка. Это же положесие сохраняется и для эмалей. Вполне рационально было бы установление нтандарта исследования эмалей на стойкость и норм, характеризующих их пригодность. Имеются следующие предложения:

1) В „Emailwarenindustrie“ (за 1927 г.) предлагается кипячение посуды в 1% растворе серной кислоты.

2) Шауер считает вполне пригодной эмаль, отдающую до 0,008 *г* веса на 1 квадратный дюйм при обработке органическими кислотами.

3) Американское бюро норм предлагает для характеристики качества эмали обработку ее лимонной кислотой.

Замена кремнекислоты борной кислотой, как известно, повышает растворимость стекол и эмалей. По исследованиям Turner'a и Winks'a растворимость стекол даже в концентрированных кислотах при содержании $B_2O_3$ до 2% очень незначительна; затем она медленно повышается с постепенным увеличением $B_2O_3$ до 10%. Дальнейшее же повышение содержания борной кислоты приводит к резкому ухудшению качества стекла и повышению растворимости.

Эмали для вывесок должны быть стойкими в отношении атмосферных влияний. В качестве метода испытания предлагают подвергать изделия действию паров соляной кислоты; следует отметить, что действие последних очень сильно и поэтому дает мало сравнимые результаты.

Кислые, сухие газы (как, например, сернистый) не действуют на не-

тронутые эмали; только присутствие водяных паров активизирует действие этих газов, вследствие образования кислот.

Одним из характерных для растворимости моментов является бо́льшая стойкость поверхностных слоев, чем свежих изломов. Объяснение этого находят в том, что поверхность содержит большие молекулярные комплексы, более стойкие, чем мелкие и глубже лежащие молекулы.

Значительно менее стойкими, чем обыкновенная эмаль, являются свинцовые стекла, которые применяются в качестве художественных и майоликовых эмалей, причем растворимость зависит от соотношения компонентов шихты. Наиболее стойкие по Кеппелеру и Кармаусу свинцовые стекла имеют следующий состав: $SiO_2$—38-45%, $K_2O$—7-15% PbO—48-52%.

При низком содержании кремнекислоты свинцовые стекла разрушаются уже под действием углекислоты воздуха, причем происходит выделение карбонатов щелочей. Кеппелер установил молекулярное соотношение компонентов стекол, которые не дают такого выделения щелочей на воздухе: при соотношении окиси свинца и кремнекислоты молекула на молекулу — на каждый моль вводимых щелочей необходимо брать 6—8 молекул кремнекислоты. Влияние содержания борной кислоты в свинцовых стеклах еще не изучено, но, очевидно, оно должно понижать стойкость последнего.

Таким образом выщелачиваемость (растворимость) эмалей зависит от качества плавки, характера охлаждения, химического состава, молекулярного строения и ряда других факторов. Поэтому в результате различной обработки молекулярного строения и стабильности тех или иных соединений эмали одинакового химического состава из одинакового сырья могут оказывать различное сопротивление разрушающему действию воды и кислот.

## 8. О кислотоупорных эмалях

(Journ. Amer. Ceram. Soc., 8, № 6, 390 и 9, № 6, 411 статья Andrews); Andrews and Hertzell, J. Am. Cer. Soc. 1930, № 8, стр. 522—529, 513—514)

Для изучения зависимости между структурой и кислотоупорностью эмалей автор исходил из двух простых систем $Na_2O — B_2O_3 — SiO_2$ и $Na_2O—PbO—SiO_2$.

В работе разбирается имеющаяся по вопросу о кислотоупорных эмалях литература и методы, применяемые для определения кислотоупорности. Наилучшие результаты дают метод „крупы" и метод пятен. Для испытания по методу пятен применялась 7% лимонная кислота, а по методу „крупы"—20% соляная кислота.

Помимо кислотоупорности были произведены определения плавкости методом кеглей, описаны результаты эмалировки металла и получающиеся при этом дефекты.

Из результатов произведенного исследования вытекает, что для получения легкоплавких кислотоупорных эмалей нужно придерживаться следующих правил:

1. Содержание кремнезема в эмали должно быть настолько высоким, насколько это допускает требование легкоплавкости. Верхний предел для кремнезема — 50%, нижний — 43%.

2. Содержание глинозема не должно превышать 5%; количество добавки обусловливается другими свойствами, но не кислотоупорностью (напр., $Al_2O_3$ повышает температуру плавления).

3. Сумма $B_2O_3$ и PbO должна составлять 20—25%.

4. $CaF_2$ не следует вводить более 2%.

5. Окись сурьмы, применяемая как глушитель должна быть введена в шихту эмали, а не как мельничная добавка.

6. Применение фторидов должно быть по возможности уменьшено.

7. $CaO$, $MgO$, $BaO$ допустимы лишь в небольших количествах (1—3%).

8. Введение $ZnO$ допускается в количестве от 4 до 8%.

9. Прибавка глины на мельнице должна быть возможно меньшей.

10. Состав эмалей должен быть хорошо смешан и проплавлен.

Если не считаться с требуемой легкоплавкостью эмалей для чугуна и железа (стали), высокую кислотоупорность показывают следующие эмали: $SiO_2$ — 55%, $Na_2O$ — 18%, $PbO$ — 22%, прочие окислы — 5%; а также: $SiO_2$ — 65%, $Na_2O$ — 17%, $B_2O_3$ — 12,5%, прочие окислы — 5%. Хорошую кислотоупорность обнаруживает эмаль: $SiO_2$ — 60%, $Na_2O$ — 20%, $B_2O_3$ — 15%, прочих окислов — 5%; меньшей кислотоупорностью обладает эмаль: $SiO_2$ — 50%, $Na_2O$ — 18%, $PbO$ — 22%, прочих окислов — 10%. Рядовая эмаль: $SiO_2$ — 60%, $Na_2O$ — 17,5%, $B_2O_3$ — 12,5%, прочие окислы — 10%. Кислотоупорность значительно меняется в зависимости от рода вводимого окисла.

В общем борные эмали труднее перерабатываются, чем свинцовые; первые склонны к образованию трещин (от присутствия $Na_2O$), последние к образованию пузырей (от присутствия $PbO$). Подробности см. в оригинальной статье и сводке (журнал „Керамика и стекло“, 1930 г., № 11—12, стр. 551).

Работа Andrews'а относится к покровным эмалям, не содержащим кобальт — грунт.

Интересно сравнить выводы автора с предложениями Fröhlich'а (см. Fröhlich, Praktische Email-Wissenschaft, 1924 г.). Впрочем, Fröhlich исходил из других предпосылок, взяв за основу постоянство эмалей вообще, а не их кислотоупорность.

Заслуживают внимания анализы промышленных кислотоупорных эмалей, приведенные в статье „Beitrag z. Kenntniss u. Prüf. sauerf. Emails“, J. d. chem. ind. (Ker. Rund. 1931, 408):

| №№ | Происхождение | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $CaO$ | $MgO$ | $BaO$ | $ZnO$ | $Na_2O$ | $K_2O$ | $B_2O_3$ | $Z_2O_2$ | $tiO_2$ | $F_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Германия . . . . . . . | 67,7 | 9,3 | 5,1 | 0,3 | 2,0 | — | 10,2 | 4,0 | 2,1 | — | — | — |
| 2 | США . . . . . . . . | 68,3 | 5,0 | 5,1 | 0,7 | — | — | 14,2 | 3,2 | 4,0 | — | — | — |
| 3 | Италия . . . . . . . . | 57,7 | 2,0 | 3,2 | 0,8 | — | — | 27,7 | 1,2 | 7,6 | — | — | — |
| 4 | Германия . . . . . . . | 62,0 | 2,4 | 3,3 | 0,5 | — | — | 22,3 | 1,3 | 7,9 | — | — | — |
| 5 | Германия . . . . . . . | 65,0 | 0,9 | 3,6 | 1,0 | — | — | 15,0 | 10,1 | — | 2,0 | 3 | — |
| 6 | Франция . . . . . . . | 63,7 | 4,8 | 3,3 | - | — | 3,0 | 15,3 | 9,1 | — | — | — | 1,1 |

При испытании на кислотоупорность лучшими оказались эмали №№ 1, 2 и 5; эмаль № 3 является не удовлетворительной.

Влияние отдельных окислов на кислотоупорность и другие свойства эмали было изучено В. В. Варгиным (Керамика и стекло, 1930, стр. 438). Наиболее пригодным в качестве кислотоупорной эмали является мягкое известково-натровое стекло с небольшим содержанием $Al_2O_3$, $B_2O_3$ и фтора, соответствующее формуле:

$$\left.\begin{matrix} Na_2O—0{,}75 \\ CaO—0{,}25 \end{matrix}\right\} \quad \begin{matrix} Al_2O_3 \\ 0{,}075 \end{matrix} \quad \left\{\begin{matrix} SiO_2—2{,}8 \\ B_2O_3—0{,}08 \\ F_2—0{,}2 \end{matrix}\right.$$

Таб

## 9. Таблица состава и плавкости свин

Состав

| | Составные части | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Молекулярный состав эмали | $SiO_2$ | 4,10 | 4,80 | 4,80 | 4,80 | 4,80 | 4,80 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 |
| | $Al_2O_3$ | — | — | — | — | — | — | — | 0,05 | 0,10 | 0,04 |
| | $B_2O_3$ | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,20 |
| | PbO | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| | CoO | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| | $As_2O_3$ | 0,10 | 0,10 | 0,25 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| | $Na_2O$ | 0,75 | 0,75 | 0,65 | 0,65 | 0,54 | 0,45 | 0,55 | 0,45 | 0,45 | 0,44 |
| | $K_2O$ | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 |
| Процентный состав эмали | $SiO_2$ | 40,28 | 44,90 | 42,33 | 45,55 | 45,55 | 45,98 | 46,65 | 36,62 | 46,26 | 46,37 |
| | $Al_2O_3$ | 0,33 | 0,28 | 0,27 | 0,36 | 0,36 | 0,36 | 0,36 | 1,14 | 1,48 | 0,78 |
| | $Fe_2O_3$ | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,02 | 0,04 | 0,05 | 0,05 | 0,03 |
| | $B_2O_3$ | 1,74 | 1,62 | 1,53 | 1,66 | 1,66 | 1,68 | 1,63 | 1,63 | 1,62 | 2,16 |
| | PbO | 36,97 | 34,48 | 32,56 | 35,16 | 35,46 | 35,20 | 35,50 | 34,56 | 34,29 | 34,37 |
| | CaO | 0,23 | 0,20 | 0,19 | 0,20 | 0,20 | 0,11 | 0,22 | 0,32 | 0,38 | 0,27 |
| | CoO | 1,09 | 1,00 | 0,94 | 1,18 | 1,18 | 1,18 | 1,16 | 1,16 | 1,15 | 1,15 |
| | $As_2O_5$ | 3,82 | 3,56 | 8,38 | 3,64 | 3,64 | 3,67 | 3,56 | 3,57 | 3,45 | 3,55 |
| | $Na_2O$ | 6,73 | 7,21 | 6,80 | 5,39 | 5,39 | 4,44 | 5,28 | 4,33 | 4,32 | 4,30 |
| | $K_2O$ | 7,71 | 6,28 | 6,87 | 7,43 | 7,43 | 7,50 | 7,29 | 7,29 | 7,24 | 7,26 |
| Шихта для получения эмали | Песок | 40,56 | 45,13 | 45,23 | 45,42 | 45,88 | 46,33 | 46,90 | 34,49 | 42,78 | 45,36 |
| | Полевой шпат | — | — | — | — | — | — | — | 4,81 | 5,91 | 1,07 |
| | Сода | 14,67 | 10,45 | 10,45 | 9,49 | 7,74 | 5,96 | 7,56 | 5,17 | 4,83 | 5,39 |
| | Поташ | 13,09 | 12,20 | 12,29 | 12,31 | 12,45 | 12,57 | 12,21 | 11,93 | 11,66 | 12,00 |
| | Сурик | 39,04 | 36,41 | 36,41 | 36,76 | 37,12 | 37,17 | 36,43 | 36,49 | 36,20 | 36,38 |
| | Борная кислота | 3,10 | 2,34 | 2,34 | 2,36 | 2,39 | 2,41 | 2,34 | 2,34 | 2,33 | 3,10 |
| | Мышьяк | 3,28 | 3,06 | 7,65 | 3,14 | 3,13 | 3,16 | 3,06 | 3,07 | 3,05 | 3,05 |
| | Селитра | — | 4,69 | 4,69 | 3,58 | 3,59 | 3,49 | 3,59 | 3,59 | 3,59 | 3,59 |
| | Окись кобальта | 1,00 | 1,05 | 1,00 | 1,17 | 1,19 | 1,18 | 1,16 | 1,16 | 1,15 | 1,15 |

[1] М. А. Безбородов, А. Über das Zusammenschmelzen des Emails mit Glas (Sprechsaal,

лица 8

## цовых эмалей (по М. А. Безбородову)

эмалей[1]

| 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5,00 | 5,00 | 5.00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,50 | 4,00 | 5,70 | 6,80 | 6,80 | 7,13 | 7,30 | 7,30 |
| 0,04 | 0,05 | 0,05 | 0,10 | 0,15 | 0,20 | 0,20 | 0,25 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,45 | 0,55 | 0,50 |
| 0,24 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 |
| 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| 0,10 | 0,10 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,23 | 0,33 |
| 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,14 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 1,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| 0,44 | 0,45 | 0,45 | 0,45 | 0,45 | 0,45 | 0,45 | 0,44 | 0,60 | 0,94 | 0,88 | 0,78 | 0,78 | 0,88 |
| 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| 46,19 | 45,86 | 45,61 | 45,26 | 44,92 | 44,58 | 46,95 | 44,24 | 47,16 | 48,36 | 50,48 | 49,83 | 49,61 | 48,03 |
| 0,79 | 0,78 | 0,77 | 1,58 | 2,30 | 3,03 | 2,90 | 3,75 | 2,82 | 2,58 | 2,51 | 5,32 | 5,21 | 5,78 |
| 0,03 | 0,04 | 0,04 | 0,05 | 0,04 | 0,05 | 0,07 | 0,06 | 0,05 | 0,03 | 0,03 | 0,06 | 0,06 | 0,08 |
| 2,73 | 3,23 | 3,19 | 2,17 | 2,14 | 3,12 | 2,98 | 3,09 | 2,99 | 2,66 | 2,60 | 2,43 | 2,36 | 2,28 |
| 34,19 | 34,01 | 33,82 | 33,56 | 33,30 | 33,05 | 31,69 | 32,80 | 30,82 | 28,23 | 26,54 | 25,85 | 25,03 | 24,14 |
| 0,26 | 0,28 | 0,26 | 0,38 | 0,41 | 0,52 | 0,49 | 0,63 | 0,49 | 0,45 | 0,40 | 0,80 | 0,78 | 0,90 |
| 1,14 | 1,13 | 1,69 | 1,68 | 1,67 | 1,66 | 1,58 | 1,64 | 1,54 | 1,41 | 1,38 | 1,28 | 2,79 | 2,7 |
| 3,53 | 3,51 | 3,48 | 3,47 | 3,44 | 3,42 | 3,27 | 3,39 | 3,18 | 2,91 | 2,85 | 2,67 | 2,59 | 4,90 |
| 4,28 | 4,15 | 4,23 | 4,20 | 4,17 | 4,13 | 3,96 | 4,11 | 5,02 | 7,37 | 6,77 | 6,34 | 6,15 | 5,96 |
| 7,28 | 7,17 | 6,14 | 7,08 | 7,03 | 6,98 | 6,68 | 6,93 | 6,50 | 5,96 | 5,81 | 5,35 | 5,28 | 5,12 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| 45,22 | 44,87 | 44,64 | 41,67 | 36,60 | 35,30 | 38,05 | 32,71 | 38,50 | 41,17 | 42,66 | 33,45 | 33,66 | 30,47 |
| 1,94 | 2,07 | 2,03 | 6,06 | 10,68 | 14,22 | 13,62 | 17,22 | 13,26 | 12,36 | 12,07 | 25,83 | 25,51 | 26,92 |
| 5,35 | 5,31 | 5,26 | 4,61 | 3,87 | 3,26 | 3,03 | 2,72 | 5,11 | 9.96 | 8,59 | 5,88 | 5,58 | 4,84 |
| 11,93 | 11,86 | 11,81 | 11,39 | 19,93 | 10,57 | 10,12 | 10,20 | 9,85 | 2,19 | 8,78 | 7,16 | 6,93 | 6,44 |
| 36,09 | 35,90 | 35,70 | 34,42 | 35,16 | 34,89 | 32,30 | 34,63 | 32,53 | 30,34 | 28,25 | 26,75 | 25,94 | 25,12 |
| 3,93 | 4,64 | 4,59 | 4,65 | 4,52 | 4,48 | 4,29 | 4,45 | 4,30 | 3,89 | 3,73 | 3,53 | 3,43 | 3,32 |
| 3,03 | 3,02 | 2,97 | 2,98 | 2,96 | 2,94 | 2,81 | 2,92 | 2,64 | 2,55 | 2,45 | 2,32 | 2,25 | 4,26 |
| 3,58 | 3,59 | 3,58 | 3,56 | 3,59 | 3,59 | 3,59 | 3,59 | 3,58 | 3,88 | 3,59 | 3,59 | 3,59 | 3,59 |
| 1,14 | 1,13 | 1,69 | 1,68 | 1,67 | 1,66 | 1,58 | 1,64 | 1,54 | 1,44 | 1,38 | 1,30 | 2,82 | 2,73 |

1930, №№ 5—6).

## 10. Физические и другие свойства эмалей (по М. А. Безбородову)[1]

| №№ п./п. | Коэф. расширения $x \times 10^{-7}$ | Температура размягчеиия в °С | Коэфиц. эластичности *км/мм²* | Растяжение *км/мм²* | Число эластичности | Температура плавления в °С | Продолжительность плавления в час. и мин. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 302 | — | 5879 | 5,09 | 0,244 | 1050 | 1,20 |
| 2 | 288 | 400 | 5982 | 5,39 | 0,239 | 1050 | 3,00 |
| 3 | 281 | 415 | 5845 | 5,13 | 0,239 | 1060 | 2,10 |
| 4 | — | — | — | — | — | 1000 | 2,50 |
| 5 | 274 | 423 | 5957 | 5,44 | 0,235 | 975 | 3,20 |
| 6 | 266 | 463 | 5958 | 5,44 | 0,232 | 1000 | 3,50 |
| 7 | 271 | 415 | 5929 | 5,51 | 0,233 | — | 3,50 |
| 8 | 267 | 457 | 6018 | 5,56 | 0,231 | 1010 | 5,00 |
| 9 | 267 | 462 | 6032 | 5,54 | 0,281 | 1050 | 5,30 |
| 10 | 262 | 463 | 5954 | 5,53 | 0,230 | 1050 | 5,10 |
| 11 | 261 | — | 5054 | 5,55 | 0,231 | 1060 | 5,20 |
| 12 | 260 | — | 5919 | 5,55 | 0,230 | 1100 | 4,30 |
| 13 | 261 | 448 | 5884 | 5,61 | 0,230 | 1100 | 4,40 |
| 14 | 264 | 463 | 5946 | 5,52 | 0,230 | 1100 | 5,50 |
| 15 | 296 | 480 | 5995 | — | 0,230 | 1100 | 3,35 |
| 16 | 268 | — | 6046 | 5,53 | 0,230 | 1150 | 4,50 |
| 17 | 258 | 488 | 6088 | 5,67 | 0,227 | 1100 | 4,35 |
| 18 | 270 | 480 | 6056 | 5,53 | 0,230 | 1100 | 4,05 |
| 19 | 266 | 463 | 6113 | 5,51 | 0,228 | 1100 | 3,30 |
| 20 | 275 | 460 | 6152 | 5,75 | 0,228 | 1115 | 4,10 |
| 21 | 267 | 463 | 6292 | 5,89 | [0,226 | 1125 | 5,30 |
| 22 | 270 | 495 | 6378 | 5,98 | 0,223 | 1140 | — |
| 23 | 269 | 495 | 6280 | 5,92 | 0,218 | — | 3,30 |
| 24 | 267 | 520 | 6248 | 5,89 | 0,219 | 1125 | 4,30 |

(4) RO $\begin{cases} 2{,}13\ SiO_2 \\ 0{,}66\ B_2O_3 \end{cases}$ (8) RO 0,024 $Al_2O_3$ $\begin{cases} 2{,}434\ SiO_2 \\ 0{,}073\ B_2O_3 \end{cases}$ (9) RO 0,048 $Al_2O_3$ $\begin{cases} 2{,}434\ SiO_2 \\ 0{,}073\ B_2O_3 \end{cases}$

(15) RO 0,714 $Al_2O_3$ $\begin{cases} 2{,}381\ SiO_2 \\ 0{,}143\ B_2O_3 \end{cases}$ (16) RO 0,095 $Al_2O_3$ $\begin{cases} 2{,}381\ SiO_2 \\ 0{,}143\ B_2O_3 \end{cases}$ (17) RO 0,095 $Al_2O_3$ $\begin{cases} 2{,}61\ SiO_2 \\ 0{,}143\ B_2O_3 \end{cases}$

(19) RO 0,88 $Al_2O_3$ $\begin{cases} 2{,}57\ SiO_2 \\ 0{,}13\ B_2O_3 \end{cases}$ (20) RO 0,77 $Al_2O_3$ $\begin{cases} 2{,}43\ SiO_2 \\ 0{,}115\ B_2O_3 \end{cases}$ (21) RO 0,079 $Al_2O_3$ $\begin{cases} 2{,}687\ SiO_2 \\ 0{,}117\ B_2O_3 \end{cases}$

(22) RO 0,185 $Al_2O_3$ $\begin{cases} 2{,}934\ SiO_2 \\ 0{,}123\ B_2O_3 \end{cases}$ (23) RO 0,219 $Al_2O_3$ $\begin{cases} 2{,}908\ SiO_2 \\ 0{,}119\ B_2O_3 \end{cases}$ (24) RO 0,201 $Al_2O_3$ $\begin{cases} 2{,}943\ SiO_2 \\ 0{,}121\ B_2O_3 \end{cases}$

[1] Эга таблица заслуживает внимания для выявления разницы между температурами размягчения по методу определения критических точек и температурами плавления. Этот метод гораздо чувствительнее метода чувствительности конусов Зегера. Для сравнения берем исследование будянских шихт (см. 151—153 стр.), где авторы исследования использовали метод чувствительности феномена Зегера (по конусам) и полного расплавления капли глазури по поверхности черепка без всяких дефектов (см. главу I, о коэфициентах расширения глазурей).

Шихта для эмали такова:

| | |
|---|---|
| Песок | 52,7 |
| Бура | 5,1 |
| Каолин | 6,5 |
| Сода | 23,0 |
| Мел | 8,5 |
| Кремне-фтористый натрий | 4,2 |

Изделия, покрытые этой эмалью, показали при испытании значительно большую кислотоупорность, чем кислотоупорные эмали ряда иностранных фирм.

Полная рецептура и описание метода производства переданы Гос. исследовательским Керамическим институтом тресту М. Т. Ц. Р. (теперь Госметизпром). Производство химической аппаратуры, покрытой кислотоупорной эмалью, в настоящее время поставлено на Думиническом чугунно-эмалировочном заводе.

---

ГЛАВА VII

## ФРИТТОВАННЫЕ ГЛАЗУРИ

(Критика некоторых положений Зегера и дополнения к ним.)

На основании изучения глазурей можно сделать заключение, что при приготовлении их действуют 4 фактора, которые должны быть приняты во внимание.

1. Характер RO, т. е. качественный и количественный состав взятых в RO оснований.

2. Кислородное отношение OR, т. е. отношение общего кислотного кислорода к кислороду суммы оснований.

3. Молекулярное отношение кремнекислоты к борной кислоте.

4. Эквивалентное содержание глинозема.

C. Purdy и B. Fox предприняли исследование над одной фриттованной глазурью для выяснения влияния этих факторов.

Постоянным фактором они выбрали RO следующего среднего состава:

$$RO = \begin{matrix} 0{,}126Na_2O \\ 0{,}124K_2O \\ 0{,}500CaO \\ 0{,}260PbO \end{matrix}$$

Остальные факторы $Al_2O_3$, $SiO_2$ и $B_2O_3$ они изменяли, начиная от некоторого минимума до максимума, причем максимум для глинозема зависел от избранной наивысшей температуры обжига (SK-10). Избранные изменения трех переменных факторов и основанное на этом разделение исследованных глазурей поясняется таблицей на стр. 138.

Приводим расчет глазурей. Кислородное отношение глазурей выражается следующей формулой:

$$OR = \frac{2y + 3z'}{3x + 1},$$

где: y—молекулярное содержание $SiO_2$, z—количество молекум борной кислоты, x—указывает содержание в молекуле $Al_2O_3$; число 1 = молекуле кислорода, принятого в RO за единицу.

Например, глазурь формулы;

$$RO \cdot 0{,}1Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 0{,}4B_2O_3$$

| Разделение групп по кислородному отношению | | Деление группы на серии по молекулярным отношениям $SiO_2 : B_2O_3$ | | Деление серии по различию их содержания в глиноземе ($Al_2O_3$) | |
|---|---|---|---|---|---|
| Группы №№ | OR | Серия №№ | Отношение | Обознач. | Содержание |
| I | 2,00 | 1 | 1 : 0,25 = 4 | a | 0,10 |
| II | 2,50 | 2 | 1 : 0,20 = 5 | b | 0,15 |
| III | 3,00 | 3 | 1 : 0,17 = 5,9 | c | 0,20 |
| IV | 3,50 | 4 | 1 : 0,13 = 7,4 | d | 0,25 |
| V | 3,75 | 5 | 1 : 0,09 = 11,1 | e | 0,30 |
| VI | 4,00 | 6 | 1 : 0,05 = 20 | — | 0,35 |
| VII | 4,50 | 7 | 1 : 0,01 = 100 | — | 0,40 |
| VIII | — | 8 | 1 : 0,00 = 1 | — | 0,45 |

дает:

$$OR = \frac{3 \cdot 2 + 3 \cdot 0,4}{3 \cdot 0,1 + 1} = \frac{5,2}{1,3} = 4.$$

Но так как основание $y : z$ в отношении $SiO_2 : B_2O_3$ дано, то мы можем в уравнении $y : z = 1 : b$ определить значение $y$ и $z$. Содержание $Al_2O_3$ изменяется правильно в каждой серии, так что содержание $SiO_2$ и $B_2O_3$ разных глазурей в каждой серии отличается постоянным фактором, который получается вычитанием содержания $SiO_2 + B_2O_3$ первого члена из второго.

Если кислородное отношение для каждой глазури известно, а также известно содержание $Al_2O_3$, то в формуле:

$$OR = \frac{2y + 3z}{3x + 1}$$

остаются известными только $x$ и $y$ ($z = B_2O_3$; $y = SiO_2$).

Таким образом первые два члена серий обыкновенно вычисляются по вышеприведенным уравнениям. При применении этого метода мы наталкиваемся на второй, с помощью которого подобным же образом скорее всего вычисляются смешанные факторы, при посредстве которых тогда возможно будет определить $SiO_2$ и $B_2O_3$.

Приготовление глазурей производится обычным методом: готовятся только внешние члены (8) таблицы; промежуточные же получаются из этих 8 основных глазурей смешиванием некоторой их части.

Фриттованная часть основных глазурей составлялась по следующим правилам: фритты содержали по меньшей мере половину веса глазурей с содержанием того же отношения кислорода; далее они содержали весь полевой шпат, буру и борную кислоту, все требуемое количество глины, (за исключением 0,05 эквивалента), известь (за исключением 0,1 эквивалента общего количества) и столько кремнекислоты, сколько необходимо для сохранения соответствующего кислородного отношения.

Фритты плавились в плавильной печи, прогреваемой газом, выливались в холодную воду, размалывались с водой, пропускались через сито в 100 петель и сушились. Полученные основные глазури измельчались в течение получаса и высушивались на гипсовых формах, после просевки через сито в 100 петель. Этими глазурями были глазурованы черепки следующего состава.

Белой глины . . . . . . . . . . . . . . . . . 40 ч.
Каолина . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 40 „
Пегматита (кориваллийского) . . . . . . . . . 40 „
Кремня . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 22,5 „

Глазурованные черепки обжигались в муфельной печи при температуре SK-0,10, 0,5, 1,5 и 10.

Следующая таблица дает нам пределы состава, в которых получается наибольшая область температур:

| Эквиваленты глинозема | Кислородное отношение | Отношение $B_2O_2 : SiO_2$ | Наибольная температурная область в SK |
|---|---|---|---|
| 0,10 | 3,0—4,0 | 0,25—0,17 | 05—10 |
| 0,15 | 3,0—4,0 | 0,25—0,17 | 05—10 |
| 0,20 | 3,0—3,75 | 0,25—0,17 | 05—10 |
| 0,25 | 2,5—3,75 | 0,25—0,17 | 05—10 |
| 0,30 | 2,0—3,50 | 0,2 —0,17 | 010—10 |
| 0,35 | 2,0—3,50 | 0,25—0,17 | 010—10 |
| 0,40 | 2,0—3,50 | 0,25—0,20 | 05—10 |
| 0,45 | 2,0—3,50 | 0,25—0,20 | 05—10 |

Пусть эквивалент глинозема $=0{,}15$, кислородное отношение $OR=3$, отношение $B_2O_3 : SiO_2 = 0{,}25$. Нужно воспроизвести формулу глазури:

$$OR = \frac{2y+3z}{3\cdot x+1} = \frac{2y+3z}{3\cdot 0{,}15+1}\ ;\ OR = 3.$$

Если $2y+3z = 1{,}45+3$ или

$$2y+3z = 4{,}35$$

$$2+\frac{3z}{y} = \frac{4{,}35}{y},\ \text{так как}\ \frac{z}{y} = 0{,}25,\ \text{то имеем}$$

$$2+3\cdot 0{,}25 = \frac{4{,}35}{y}\ \text{или}\ y = \frac{4{,}35}{2{,}75} = 1{,}58.$$

Формула примет вид:

$$RO \cdot 0{,}15\ Al_2O_3 \left\{ \begin{matrix} 1{,}58\ SiO_2 \\ 0{,}395\ B_2O_3 \end{matrix} \right.$$ ; при этом RO—постоянный фактор (см. выше).

Авторы исследования представили результаты обжига отдельных глазурей графически в восьми таблицах соответственно восьми различным эквивалентам глинозема, причем абсциссы кривых представляют отношение $SiO_2 : B_2O_3$, а ординаты — кислородное отношение. Построенные таким путем кривые показывают температурные пределы, внутри которых плавятся глазури.

На основании большинства отдельных результатов можно сделать следующие выводы:

Трещиноватость. Прибавка глинозема сразу же уменьшала трещиноватость при всех примененных кислородных отношениях. Это говорит против допущения Зегера о том, что содержание глинозема остается без особенного (заметного) влияния на коэфициент расширения глазури. Глинозем действует благоприятно не прямым образом, а именно благодаря тому, что он допускает увеличение кремнезема, не вызывая помутнения глазури при продолжительном плавлении.

Для уменьшения трещинообразования глинозем имеет значение гораздо большее, чем одна кремнекислота или борная кислота, т. е. глинозем в уменьшении трещиноватости участвует в гораздо большей степени, чем это сформулировал Зегер: „Глазури с большим содержанием глинозема имеют меньше склонности к трещинам, чем глазури, не содержащие глинозема. Таким образом глинозем действует так же, как кремнекислота и борная кислота“.

Глинозем может вполне воспрепятствовать разрыванию глазурей, если кислородное отношение равняется, по крайней мере, наименьшему числу = 2,5.

Обычные представления о том, что $Al_2O_3$ сообщает глазурям твердость и что введение его глазури позволяет поднять температуру плавкости — правильны, если содержание $Al_2O_3$ равняется 0,25—0,30 эквивалентов. Но в отношении трещиноватости, когда содержание его бывает меньше, чем 0,25—0,30 эквивалентов, то действие его будет как раз обратным.

Другими словами, фритта глазурей, взятых для опытов, должна по крайней мере иметь 0,25—0,30 эквивалентов глинозема. Когда содержание глинозема меньше 0,25 эквивалента, тогда происходят тончайшие трещины при всех кислородных отношениях и почти при всех указанных здесь температурах.

Борная кислота увеличивает коэфициенты расширения и вызывает трещины. Это стоит в прямом противоречии с наблюдениями Зегера о том, что введение борной кислоты в глазурь (вместо кремнекислоты), понижает коэфициент расширения и что трещиноватость уменьшается при увеличении борной кислоты на счет кремнекислоты (если прочие составные части глазури остаются неизменными); поэтому Зегер считает, что „коэфициент расширения глазурей убывает с возрастанием кремнекислоты, так что разрывание глазури уменьшается или может совсем прекратиться вследствие увеличения борной кислоты или повышенной замены кремнекислоты борной кислотой". Действительная задача борной кислоты в расплавленных глазурях состоит не в том, чтобы помешать трещинообразованию, но в уменьшении расстекловывания.

Трещиноватость убывает по мере того, как возрастает кислородное отношение; при постоянстве RO в случае более легкоплавких глазурей она появляется не в большей степени, чем при более трудноплавких глазурях.

Расстекловывание. Борная кислота и глинозем действуют одинаковым образом в отношении расстекловывания, как это установил Зегер; наиболее выгодное отношение, если оно выражается для $B_2O_3 : SiO_2$, как 0,13 : 1, причем безразлично, какое бы ни было кислородное отношение и содержание глинозема.

Содержание глинозема должно быть равным или более 0,2 эквивалента для получения наилучшего и наисильнейшего светопреломления.

Опалесценция. Опалесценция может быть вызвана в глазури пересыщением ее кремнекислотою при высоком кислородном отношении. Кислородное отношение для этого должно быть = 4. Требуется также наличие известного количества глинозема; имеющиеся по этому вопросу наблюдения слишком скудны для того, чтобы установить в этом отношении окончательное мнение. При опытах 0,2 эквивалента глинозема с кислородным отношением 4,5 и отношением $SiO_2 : B_2O_3 = 1 : 0,25$ получены лучшие результаты.[1]

Кроме того требуется полное расплавление глазури для того, чтобы опалесценция проявилась в наибольшей силе и красоте. Если глазурь получила мало огня, то суспензированный в ней материал распределяется так, что получается облачный или молочный вид; если глазурь перегрета, то действие уподобляется помутнению, вызываемому в глазури действием

---

[1] Опалесцирующая глазурь состава: (Purdy—Fox)

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}126\ Na_2O \\ 0{,}124\ K_2O \\ 0{,}500\ CaO \\ 0{,}250\ PbO \end{array}\right\} 0{,}2Al_2O_3 \quad \left\{\begin{array}{l} 2{,}6182\ SiO_2 \\ 0{,}6556\ B_2O_3 \end{array}\right.$$

$$OR = \frac{7{,}2}{1{,}6} = 4{,}5 \quad \frac{B_2O_3}{SiO_2} = 0{,}25$$

окиси олова. Напротив, если глазурь доведена до полного расплавления, то в силу действия, вызываемого пересыщением от кремнекислоты, очевидно и является заметно кристаллическая природа выделений. Это, конечно, гипотеза, выдвинутая авторами исследования и заключающаяся в том, что опалесценция вызывается пересыщением и выделением кремнекислоты. Но здесь можно было бы возразить, что у авторов нет наглядных доказательств того, что обособленный в глазури материал не есть также и борат. Требуется более высокое содержание борной кислоты, и опалесценция появляется только тогда, когда количество борной кислоты относительно высоко; она наступает со всеми другими вариациями по мере того, как содержание борной кислоты возрастает в отношении кремнекислоты. Гипотеза с пересыщением глазурей кремнекислотою основывается на исследованиях, которые были сделаны над химическим составом естественно встречающихся опалесцирующих минералов.

Действие глазурей на черепок рассматривается так, что главнейшая часть, убывающая из черепка в глазурь, есть глинозем. Различные обстоятельства подтверждают это допущение. Глазури, содержащие наименьшее количество глинозема (0,1—0,2 эквивалента), обнаруживают это явление в сильнейшей степени. Глазури с самым незначительным содержанием глинозема дают тонкие трещины, которые вызываются растворением составных частей черепка глазурным слоем, прилегающим к черепку, причем здесь кислородное отношение не играет никакой роли. Однако твердо установлено, что трещиноватость убывает по мере возрастания кислородного отношения; но это должно быть приписано предполагаемому пересыщению глазури кислотой, как это доказано в случаях появления опалесценции.

В глазурях с более низким кислородным отношением и более низким содержанием глинозема убывает трещиноватость по мере поднятия температуры. Глазури в толстом слое обнаруживают тонкопетлистую сетку, в тонком же слое — только тонкие трещины.

При увеличении первоначально прибавленного глинозема трещиноватость понижается при более низкой температуре; с возрастанием же температуры она увеличивается. Причина трещиноватости заключается в недостатке однородности со стороны состава глазурного слоя, верхнего и нижнего на черепке; этот недостаток в однородности проявляется тем сильнее, чем глазурь становится более вязкой в нижнем слое вследствие растворения взятых из черепка составных частей.

Появлению тонкой трещиноватости, происшедшей при температурах ниже конуса SK-5, можно воспрепятствовать увеличением содержания $Al_2O_3$ в глазури. Если она произошла при более высокой температуре, чем SK-5, то она может быть устранена понижением содержания $Al_2O_3$ (особенно если кислородное отношение низко).

Образование пузырей. Появление пузырей в глазурях в то время, когда все условия нормальны, вызывается соединениями углерода, который поглощается глазурью, когда она находится в стадии окончания плавления. Глазури, пришедшие рано в состояние спокойного плавления, менее склонны обнаруживать этот недостаток; он проявляется при сырых полевошпатовых глазурях больше, чем при сырых глазурях из корнваллийского пегматита, которые плавятся легче (Sprechsaal, 1908, стр. 409, а также Sprechsaal, 1910, стр. 180).[1]

---

[1] „К вопросу о глазурных пузырях" см. „Керамика и стекло", ст. Седашева, стр. 478 и примеч. редакции журнала. Новые данные об образовании пузырей, лысин (плешей) см. в статье проф. G. Корка, Keramos, 1929, реферат; „Керамика и стекло", 1929, № 12, стр. 499; „Опыты по обжигу фарфора"; брошюру В. В. Сагалатова „К вопросу о замене свинцовых глазурей бессвинцовыми". Киев, 1930 г. и статью И. Юрчака: „Лысины (плеши) на фарфоре", — „Керамика и стекло", 1930, № 5, стр. 252.

## 1. Положение бора в глазурной формуле

Зегер в своей статье „Глазурные ошибки и их причины" приписывает борной кислоте в глазурных формулах равнозначное место с кремнекислотою. Он говорит, что замена кремнекислоты борной кислотой понижает только температуру плавления глазури, не изменяя, впрочем, их характера и, преимущественно, степени насыщения. Обе кислоты $SiO_2$ и $B_2O_3$ Зегер противополагает основаниям RO и $Al_2O_3$. Этот взгляд Зегера утвердился в современном учении о глазурях и вошел почти во все учебники и руководства. В последнее время он подвергся критической проверке; в статье Purdy и Fox'a высказан на основании их исследования как раз противоположный взгляд, заключающийся в том, что радикалы $B_2O_3$ и $Al_2O_3$ в глазурях аналогичны и проявляют свойства, уклоняющиеся от $SiO_2$.

Это же мнение разделяет в своей работе и Ch. Binns, который приписывает $B_2O_3$ прямо противоположные свойства. В таком же направлении предприняты были работы Ф. Зингера в Бунцлау, который свою работу посвятил выделению следующих вопросов:

а) Замена $Al_2O_3$ в нефриттованных глазурях борным ангидридом и испытание происходящих изменений.

б) Сравнительное действие $Al_2O_3$ и $B_2O_3$ на кобальтовые голубые глазури.

в) Сравнительное действие $Al_2O_3$ и $B_2O_3$ на турецко-синие медные глазури.

г) Сравнительное действие их же на красные и зеленые подглазурные краски.

д) Прямое испытание боросиликатных сплавов на их кислотность, соответственно — основность.

е) Добывание кристаллических между собой изоморфных $Al_2O_3$ и $B_2O_3$ силикатов.

ж) Сравнительное окрашивающее действие $Al_2O_3$ и $B_2O_3$ на искусственные кристаллические силикаты и вытекающая отсюда аналогия их с глазурями.

з) Обобщение (Sprechsaal, 1911, стр. 325, 345).

### а) О замене $Al_2O_3$ борной кислотой в нефриттованных матовых глазурях

Ф. Зингер исходил в своем исследовании из следующей (испробованной на ее применимость) белой, вполне проплавляющейся при SK-7 матовой глазури.

$$\left.\begin{matrix} 0{,}1\ MgO \\ 0{,}7\ CaO \\ 0{,}2\ K_2O \end{matrix}\right\} 0{,}6\,Al_2O_3\ 2{,}8\,SiO_2 \left\{ \frac{1+1{,}8}{2\cdot 2{,}8} = 1/2 = 0{,}5, \right.$$

для получения которой бралась смесь:

| | | |
|---|---|---|
| Полевого шпата | 111,8 | в. ч. |
| Магнезита | 8,4 | „ „ |
| Цетлицкого каолина | 103,6 | „ „ |
| Гогенбокского песка | 48,3 | „ „ |
| Мрамора | 70,9 | „ „ |
| | 343,0 | в. ч. |

В нее вводились постепенно прибавки борокальцита $CaO.B_2O_3$ для замены окиси алюминия борным ангидридом. Если борная кислота отличается теми же кислотными функциями, как и кремнекислота, то кислородное отношение, равное вышеупомянутой глазури 1:2 после замены $Al_2O_3$ на $B_2O_3$ совершенно изменится, и глазурь станет кислее; при более

низкой температуре ее плавления кислородное отношение основания к кислоте будет принимать значения, при которых не должны бы получаться уже матовые глазури.

Вот ряд глазурей, испробованных Зингером:

Глазурь 2:

$$\left.\begin{matrix}0{,}1\ MgO\\ 0{,}7\ CaO\\ 0{,}2\ K_2O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}0{,}05\ B_2O_3\\ 55\ Al_2O_3\end{matrix}\Big\}\ 2{,}85\ SiO_2\ \Big\{\ \frac{1+1{,}65}{2\cdot 2{,}8+3\cdot 0{,}05}=\frac{2{,}65}{5{,}75}=1/_{2{,}17}.$$

Смесь:

| | | |
|---|---|---|
| Полевого шпата | 111,8 | в. ч. |
| Магнезита | 8,4 | „ „ |
| Цетлицкого каолина | 90,6 | „ „ |
| Гогенбокского песка | 54,4 | „ „ |
| Мрамора | 65,1 | „ „ |
| | 330,3 | в. ч. |

При температуре SK-4 — 5 эта смесь давала красную матовую глазурь.

Глазурь 3:

Кислородное отношеиие, если $B_2O_3$ как кислота

$$\left.\begin{matrix}0{,}1\ MgO\\ 0{,}7\ CaO\\ 0{,}2\ K_2O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}0{,}1\ B_2O_3\\ 0{,}5\ Al_2O_3\end{matrix}\Big\}\ 2{,}8\ SiO_2\ \frac{1+1{,}5}{2.2{,}8+3.0{,}1}=\frac{2{,}5}{5{,}6+0{,}3}=\frac{2{,}5}{5{,}9}=\frac{1}{2{,}36}\cong 0{,}422.$$

Смесь сырых материалов при обжиге SK-4 дала также хорошую матовую глазурь.

Точно так же глазурь 4:

$$\left.\begin{matrix}0{,}1\ MgO\\ 0{,}7\ CaO\\ 0{,}2\ K_2O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}0{,}15\ B_2O_3\\ 0{,}45\ Al_2O_3\end{matrix}\Big\}\ 2{,}8SiO_2$$

Кислородное отношение при допущении, что $B_2O_3$ действует как кислота:

$$=\frac{1+1{,}35}{2\cdot 2{,}8+3\cdot 0{,}15}=\frac{2{,}35}{6{,}05}=\frac{1}{2{,}574}\cong 0{,}3884$$

при обжиге SK-3—4 получалась также матовая глазурь.

Глазурь 5:

$$\left.\begin{matrix}0{,}1\ MgO\\ 0{,}7\ CaO\\ 0{,}2\ K_2O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}0{,}2\ B_2O_3\\ 0{,}4\ Al_2O_3\end{matrix}\Big\}\ 2{,}8SiO_2$$

Кислородное отношение, при допущении $B_2O_3$ как кислоты, равняется:

$$\frac{1+1{,}2}{2\cdot 2{,}8+3\cdot 0{,}2}=\frac{2{,}2}{6{,}2}=\frac{1}{2{,}8}$$

дает при обжиге SK-3 — 4 также матовую глазурь.

Глазурь 6:

$$\left.\begin{matrix}0{,}1\ MgO\\ 0{,}7\ CaO\\ 0{,}2\ K_2O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}0{,}3\ B_2O_3\\ 0{,}3\ Al_2O_3\end{matrix}\Big\}\ 2{,}8\ SiO_2$$

Кислородное отношение $=\frac{1+0{,}9}{2\cdot 2{,}8+3\cdot 0{,}3}=\frac{1{,}9}{6{,}5}=\frac{1}{3{,}421}$, если рассматривать $B_2O_3$ как кислоту.

При обжиге SK-04 получается вполне матовая глазурь.

Наконец, глазурь 7:

$$\left.\begin{matrix}0{,}1\,MgO\\0{,}7\,CaO\\0{,}2\,K_2O\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}0{,}4\,B_2O_3\\0{,}2\,Al_2O_3\end{matrix}\right\}2{,}8\,SiO_2$$

Кислородное отношение: $\frac{1+3\cdot0{,}2}{2\cdot2{,}8+3\cdot0{,}4}=\frac{1{,}6}{6{,}8}=\frac{1}{4{,}25}$

При обжиге около SK-08—07 получается безукоризненная матовая глазурь. Если же $B_2O_3$ мы будем считать за основание, как $Al_2O_3$, то во всех этих глазурях кислородное отношение оснований к кислотам $=1:2$.

Но если матовые глазури вышеприведенного состава мы будем нагревать выше температуры их готовности (указанных по SK), то получим их блестящими, что объясняется более продолжительным и постепенным действием их на черепок, в результате чего глазури извлекают из него кремнекислоту и становятся более кислыми. [1]

Отсюда вытекает следующее положение: окись алюминия в матовых глазурях может быть заменена эквивалентными количествами $B_2O_3$, причем характер глазури не изменяется и только понижается температура плавления глазури.

Следовательно, в матовых глазурях $B_2O_3$ надо ставить, при расчете кислородного отношения, не в колонну кремнекислоты, но в колонну полутораокисей.

### б) О действии $Al_2O_3$ и $B_2O_3$ на кобальто-синие глазури

Известно, что окись алюминия изменяет кобальто-синие глазури в цветном тоне. На основании этого в следующих пробах было сделано исследование по вопросу о том, насколько большое изменение в красочном тоне получается при замене части окиси кобальта эквивалентным количеством $Al_2O_3$ и $B_2O_3$.

Зингер исходит из глазури состава:

$$1)\ \left.\begin{matrix}07\,Na_2O\\03\,PbO\end{matrix}\right\}0{,}088Co_2O_3\cdot3SiO_2$$

Она была профриттована и измельчена в тонкий порошок и на черепке давала сине-фиолетовый цвет.

В этой глазури половина количества окиси кобальта заменена была окисью алюминия, и глазурь имела состав:

$$2)\ \left.\begin{matrix}0{,}7\,Na_2O\\0{,}3\,PbO\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}0{,}044\,Al_2O_3\\0{,}044\,Co_2O_3\end{matrix}\right\}3\,SiO_2$$

Красочный тон этой глазури соответствует тону глазури № 1, но заметно темнее.

В глазури:

$$3)\ \left.\begin{matrix}0{,}7\,Na_2O\\0{,}3\,PbO\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}0{,}022\ Al_2O_3\\0{,}22\ B_2O_3\\0{,}044\ Co_2O_3\end{matrix}\right\}3\,SiO_2$$

получились такие же цвет и сила тона, как и в глазури № 2, но немного темнее.

---

[1] Матовая глазурь (при обжиге SK-01) имеет состав:

$$RO.\ 0{,}35\,Al_2O_3.\ 1{,}6\,SiO_2\ \left\{\ RO=\begin{matrix}0{,}09\ K_2O\\0{,}20\ CaO\\0{,}575\ PbO\\0{,}135\ ZnO\end{matrix}\right.$$

В глазури:

$$4)\ \left.\begin{array}{l}0{,}7\,Na_2O\\0{,}3\,PbO\end{array}\right\}\left.\begin{array}{l}0{,}044\,B_2O_3\\0{,}044\,Co_2O_3\end{array}\right\}3\,SiO_2$$

цвет и тон почти такие же как и в глазури № 3, но оттенок одинаков с № 1 и № 2. Разница в глазурях №№ 2, 3 и 4 очень незначительна и может быть различима только опытным глазом; напротив, сила цвета в них заметно отличается от глазури № 1.

Итак, цвет кобальтовых глазурей в результате замены части окиси кобальта эквивалентным количеством окиси алюминия становится интенсивнее, темнее, между тем как можно было бы ожидать как раз противоположного действия. $B_2O_3$ вызывает то же явление, что и окись алюминия, но только несколько сильнее.

Красильные действия этих двух полутораокисей на кобальто-синие глазури в принципе одинаковы, но только в интенсивности различны между собой: $B_2O_3$ действует немного интенсивнее, чем $Al_2O_3$.

### в) О действии $Al_2O_3$ и $B_2O_3$ на турецко-синие медные глазури

Окись алюминия и борная кислота сообщают турецко-синему цвету медных глазурей грязновато-зелено-синий тон. Это наблюдение проф. Пукалла было проверено Зингером. В качестве исходной он взял глазурь состава:

$$1)\ \left.\begin{array}{l}0{,}64\,Na_2O\\0{,}09\,CuO\\0{,}27\,PbO\end{array}\right\}3\,SiO_2$$

Глазурь эта имела красивый турецко-синий цвет. При введении в эту глазурь $Al_2O_3$ цвет изменялся и получался зеленоватый оттенок.

$$2)\ \left.\begin{array}{l}0{,}64\,Na_3O\\0{,}09\,CuO\\0{,}27\,PbO\end{array}\right\}0{,}2\,Al_2O_3 - 3\,SiO_2$$

Цвет значительио ослаблен и приобрел легкий оттенок в зеленый тон.

Еще заметнее такой сдвиг цвета в глазури:

$$3)\ \left.\begin{array}{l}0{,}64\,Na_2O\\0{,}09\,CuO\\0{,}27\,PbO\end{array}\right\}0{,}4\,Al_2O_3 \cdot 3\,SiO_2$$

Глазурь:

$$4)\ \left.\begin{array}{l}0{,}64\,Na_2O\\0{,}09\,CuO\\0{,}27\,PbO\end{array}\right\}\left.\begin{array}{l}0{,}1\,B_2O_3\\0{,}1\,Al_2O_3\end{array}\right\}3\,SiO_2$$

показывала тот же грязновато-зеленый цветной тон.

Еще больше зелень обнаруживается в глазури:

$$5)\ \left.\begin{array}{l}0{,}64\,Na_2O\\0{,}09\,CuO\\0{,}27\,PbO\end{array}\right\}0{,}2\,B_2O_3\ 3\,SiO_2$$

При введении окиси алюминия и бурного ангидрида она изменила свой тон (подобно предыдущим), причем появились зеленые и грязновато-зеленые оттенки.

Итак, $Al_2O_3$ и $B_2O_3$ действуют на турецко-синий цвет медных глазурей в одном и том же направлении (переводя его в грязновато-зелено-синий цвет). Но интенсивность этого действия различна, а именно: $B_2O_3$ действует вдвое сильнее, чем $Al_2O_3$. [1]

---

[1] Henze W. (Ker. Rundschau, 1928, 821), очевидно, не был знаком с работой Зингера и потому много сделал неудачных опытов.

В № 42 и 43 „Glasindustrie“ за 1909 г. появились заметки „О составе глазурей и их влиянии на зеленые и красные подглазурные краски“.

В этих заметках Брик разбирает влияние различных элементов на развитие зеленых и красных подглазурных красок. Он нашел прежде всего, что следующие глазури вполне хорошо относятся к указанным краскам.

$$1)\ \left.\begin{matrix} 0{,}45\,CaO \\ 0{,}15\,K_2O \\ 0{,}40\,PbO \end{matrix}\right\}\ 0{,}25\,Al_2O_3\ 2{,}8\,SiO_2$$

$$2)\ \left.\begin{matrix} 0{,}40\,CaO \\ 0{,}05\,Na_2O \\ 0{,}15\,K_2O \\ 0{,}40\,PbO \end{matrix}\right\}\ 0{,}25\,Al_2O_3\ 2{,}8\,SiO_2$$

Если в глазури № 1 $0{,}05CaO$ или в глазури № 2 $0{,}05Na_2O$ заменить эквивалентным количеством $BaO$, то получим глазурь состава:

$$3)\ \left.\begin{matrix} 0{,}40\,CaO \\ 0{,}15\,K_2O \\ 0{,}05\,BaO \\ 0{,}40\,PbO \end{matrix}\right\}\ 0{,}25\,Al_2O_3\ 2{,}8\,SiO_2$$

Эта глазурь уже неблагоприятно действует на зеленые и красные подглазурные краски.

Вредное влияние окиси бария еще более усилится, если мы введем в состав борную кислоту, между тем как в 1 и 2 глазурях введение $B_2O_3$ до 0,2 мол. не оказывает вредного влияния. Если же и в этих глазурях доведем содержание $B_2O_3$ до 0,3 мол., то подглазурные краски также разрушаются. Слишком большое содержание глинозема вредит краскам даже и в отсутствии барита, особенно, если в то же время количество борной кислоты переходит известные пределы. В качестве примера укажем на глазурь:

$$4)\ \left.\begin{matrix} 0{,}45\,CaO \\ 0{,}15\,K_2O \\ 0{,}40\,PbO \end{matrix}\right\}\ 0{,}32\,Al_2O_3.\ 2{,}94\,SiO_2$$

Эта глазурь пригодна для развития зеленых и красных подглазурных красок. После же введения в ее состав 0,2 мол. $B_2O_3$, соответственно формуле:

$$5)\ \left.\begin{matrix} 0{,}45\,CaO \\ 0{,}15\,K_2O \\ 0{,}40\,PbO \end{matrix}\right\}\ \left.\begin{matrix} 0{,}2\,B_2O_3 \\ 0{,}327\,Al_2O_3 \end{matrix}\right\}\ 2{,}954\,SiO_2$$

Глазурь для этой цели становится непригодной.

Отсюда Брик делает следующее заключение: „Глинозем в вышеупомянутом свойстве подходит к бариту, так как сильно разрушающая краски особенность глазурей с повышенным содержанием каолина, как и при баритовых глазурях, зависит от количества борной кислоты, содержащейся в глазурях“.

При этом не принято во внимание, что такое малое содержание окиси бария (0,05 мол. в глазури 3), даже при отсутствии борной кислоты, противодействует развитию подглазурных красок; между тем например, глазурь № 4 с содержанием $Al_2O_3$ в количестве 0,32 мол. относится благоприятно к развитию зеленых и красных подглазурных красок. Но эти особенности теряются уже при введении 0,2 мол. $B_2O_3$.

Действие $BaO$ и $Al_2O_3$ таким образом существенно различно: $BaO$ во всяком случае мешает развитию подглазурных красок, даже если количество его очень незначительно (0,05 мол.); при этом борная кислота отсутствует. Напротив, окись алюминия вредит зеленым и красным краскам,

если количество ее очень велико или если одновременно в глазури находится столько борной кислоты, что сумма полутораокисей ($Al_2O_3+B_2O_3$) достигает известной меры или ее превышает. Поэтому разрушающее краски действие BaO и $Al_2O_3$ несравнимы между собой.

Гораздо правильнее сравнивать в действии окись алюминия и борный ангидрид. Каждая из этих полуторных окисей не вредит развитию подглазурных красок, даже если сумма этих полутораокисей не превышает известной границы. Так, например, глазурь, полученная из глазури № 1 введением 0,2 $B_2O_3$ состава:

$$6)\ \left.\begin{matrix}0{,}45\ CaO\\0{,}85\ K_2O\\0{,}40\ PbO\end{matrix}\right\}\ \left.\begin{matrix}0{,}20\ B_2O_3\\0{,}25\ Al_2O_3\end{matrix}\right\}\ 2{,}8\ SiO_2$$

с суммой полутораокисей 0,45 мол. $R_2O_3$ ($0{,}2B_2O_3+0{,}25\ Al_2O_3$) благоприятно развивает красный и зеленый цвет. Между тем глазурь состава:

$$7)\ \left.\begin{matrix}035\ CaO\\0{,}05\ Na_2O\\0{,}15\ K_2O\\0{,}45\ PbO\end{matrix}\right\}\ \left.\begin{matrix}0{,}3\ B_2O_3\\0{,}22\ Al_2O_3\end{matrix}\right\}\ 2{,}42\ SiO_2$$

с суммой полутораокисей 0,52 мол. ($R_2O_3$) разрушает указанные подглазурные краски. Точно так же глазурь № 4 с содержанием 0,32 мол. $Al_2O_3$ хорошо относится к красным и зеленым краскам, даже если содержание глинозема еще немного поднимается и прибавится немного борной кислоты. Между тем глазурь № 5 с суммой полутораокисей 0,527 мол. $R_2O_3$ ($=0{,}2\ B_2O_3+0{,}327\ Al_2O_3$) действует на эти краски разрушающим образом.

Отсюда следует, что неблагоприятное влияние на названные краски начинается с возрастанием полутораокисей ($Al_2O_3+B_2O_3$) и достигает максимума тогда, когда их сумма доходит до 0,52 мол. или этот предел переходит. Это же действие должно наступить и тогда, когда одна из этих полутораокисей сама по себе достигает количества 0,52 мол. К сожалению, относительно последнего положения Брик не дает никакого числового примера, подтверждающего это допущение: „Оказывается, что глазурь, пригодная для развития зеленых и красных подглазурных красок, после поднятия количества прибавляемого каолина может при таком же одинаковом обжиге разрушить зеленые и красные краски".

#### г) Прямая проба боросиликатных сплавов на кислотность и соответственно на их основность с помощью свинцового хромата

Брунер (Trans. of the Americ. Cer. Soc. Vol. XI, 528) предложил свинцовый хромат, как реактив на кислотность и соответственно на основность флюсов, применяя его в количестве 20—30% от сплава: в основных сплавах он дает кораллово-красный цвет, а в кислых — желтый. Для констатирования этих цветов Зингер приготовил следующие флюсы при температуре около 1000° Ц:

1. PbO. $2SiO_2$—кислота: основание $=2:1$. Цвет сплава — желто-оранжевый.

2. PbO. $0{,}5SiO_2$ — кислота: основание $=1:2$. Цвет сплава кораллово-красный (о кораллово-красных красителях — см. стр. 73).

После приготовления этих красок Зингер для сравнения приготовил сплавы:

3. PbO. $B_2O_3$. $SiO_2$ (рассчитывая $B_2O_3$ как основание); тогда отношение кислоты к основанию $=1:4$; если рассчитывать $B_2O_3$ как кислоту, то отношение кислоты к основанию $=4:1$. Цвет этого сплава оказался интенсивно-зеленым.

4. $PbO.\ B_2O_3.\ 2SiO_2$. Цвет сплава также интенсивно-зеленый, как и сплав 3; такой же результат оказывается и в дальнейших сплавах, содержащих борную кислоту.

Из этих опытов вытекает, что свинцовый хромат не годится как индикатор при сплавах, содержащих борную кислоту, так как борная кислота разрушает свинцовый хромат и выделяет зеленую окись хрома. Поэтому на основании указанной пробы нельзя ничего сказать относительно основности и, соответственно, кислотности борно-силикатных сплавов.

### д) Искусственные цеолиты

Зингером были приготовлены искусственные кристаллические цеолиты, в которых $Al_2O_3$ была вполне заменена $B_2O_3$; все они изоморфны и обнаруживают характерное свойство изоморфизма — способность образовывать смешанные кристаллы; $Al_2O_3$ и $B_2O_3$ могут взаимно друг друга заменять, не изменяя кристаллической формы или других существенных свойств. Цеолиты имеют состав:

$$Na_2O \ldots Al_2O_3 \ldots 4SiO_2 \ldots 4H_2O$$
$$Na_2O \ldots B_2O_3 \ldots 4SiO_2 \ldots 4H_2O$$
$$Na_2O \ldots Al_2O_3 \ldots 5SiO_2 \ldots 5H_2O$$
$$Na_2O \ldots B_2O_3 \ldots 5SiO_2 \ldots 5H_2O$$

Можно также получить цеолиты заменой части $Al_2O_3$ и $B_2O_3$ другими полуторными окислами (например, $Fe_2O_3$, $Co_2O_3$) со всеми характерными свойствами вышеупомянутых цеолитов, например:

$$Na_2O \left\{ \begin{matrix} 0{,}5\ Al_2O_3 \\ 0{,}5\ Co_2O_3 \end{matrix} \right\} 4SiO_2\ 4H_2O$$

$$Na_2O \left\{ \begin{matrix} 0{,}5\ Al_2O_3 \\ 0{,}5\ Co_2O_3 \end{matrix} \right\} 4SiO_2\ 4H_2O$$

$$Na_2O \left\{ \begin{matrix} 0{,}5\ Al_2O_3 \\ 0{,}5\ Fe_2O_3 \end{matrix} \right\} 5SiO_2\ 5H_2O$$

$$Na_2O \left\{ \begin{matrix} 0{,}5\ B_2O_3 \\ 0{,}5\ Fe_2O_3 \end{matrix} \right\} 5SiO_2\ 5H_2O$$

Характерным свойством всех цеолитов является способность их замещать свою щелочную молекулу, по закону действия масс, другими металлическими окисями при промывании цеолитов водными растворами соответственных солей этих металлов, например:

$$Na_2O.\ Al_2O_3.\ 4SiO_2.\ 4H_2O + CaCl_2 =$$
$$= CaO.\ Al_2O_3.\ 4SiO_2.\ 4H_2O + 2NaCl.$$

Вместо $CaCl_2$ можно брать и раствор $MnCl_2$, $CuSO_4$ и т. д.

### е) Аналогичное окрашивающее действие $Al_2O_3$ и $B_2O_3$ в искусственных цеолитах

Если обработать уже упомянутые цеолиты:

$$Na_2O.\ Al_2O_3\ 5\ SiO_2.\ 5H_2O.$$
$$Na_2O.\ B_2O_3.\ 5\ SiO_2.\ 5H_2O.$$

$$Na_2O \left\{ \begin{matrix} 0{,}5Al_2O_3 \\ 0{,}5B_2O_3 \end{matrix} \right\} 5SiO_2.\ 5H_2O$$

водным раствором медного купороса, то натрий в этих соединениях мало-помалу заменится медью, и мы получим соответственные медные цеолиты например:

$$CuO.\ Al_2O_3.\ 5SiO_2.\ 5H_2O.$$

$$CuO \cdot \left\{ \begin{matrix} 0{,}5Al_2O_3 \\ 0{,}5B_2O_3 \end{matrix} \right\} 5SiO_2 \cdot 5H_2O$$

$$CuO \cdot B_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 5H_2O.$$

Все они имеют характерный светлозеленый цвет, который, очевидно, вызывается наличностью $Al_2O_3$ и $B_2O_3$, так как медные силикаты, не содержащие этих полутораокисей (например, пукалловское соединение $CuO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ окрашены в красивый светлосиний цвет. Здесь интересно то обстоятельство, что $Al_2O_3$ и $B_2O_3$ действуют одинаково, а именно изменяют светлосиний цвет медного силиката Пукалла в светлозеленый цвет медных цеолитов, содержащих указанные полутораокиси.

Не входя в рассмотрение строения цеолитов, можно на основании изложенного сказать, что химическая связь окиси алюминия и борного ангидрида в них одинакова; эти тела (как это имеет место при изоморфизме) могут друг друга замещать, не вызывая других принципиальных изменений, соответственно их различному молекулярному весу.

Точно так же $Al_2O_3$ и $B_2O_3$ и в глазурях действуют одинаково; только в своем действии $B_2O_3$ несколько сильнее при образовании окраски, чем $Al_2O_3$. Поэтому в глазурных формулах $B_2O_3$ надо ставить не в колонне $SiO_2$, а в колонне $Al_2O_3$.

**ж) Обобщение**

1. В матовых глазурях при замене $Al_2O_3$ эквивалентными количествами $B_2O_3$ характер глазури не изменяется, но только понижается температура ее плавления; $Al_2O_3$ и $B_2O_3$ действуют одинаковым образом. Поэтому $B_2O_3$ в глазурной формуле матовых глазурей надо ставить в колонне $R_2O_3$.

2. Цвет кобальто-синих глазурей при замене половины $Co_2O_3$ окисью $Al_2O_3$ становится интенсивнее; то же явление, но только в несколько более сильной степени, вызывает и $B_2O_3$. Отсюда $B_2O_3$ действуют немного интенсивнее, чем $Al_2O_3$ на окраску, хотя оттенок одинаков в обоих случаях.

3. $Al_2O_3$ и $B_2O_3$ изменяют турецко-синий цвет медных глазурей в том же направлении в грязновато-зелено-синий; интенсивность этого действия различна, а именно $B_2O_3$ действует вдвое сильнее, чем $Al_2O_3$ (сравни 2).

4. Избыток $Al_2O_2$ и $B_2O_3$ в глазури действует вредно на красные и зеленые подглазурные краски; это действие на краску зависит не от небольших количеств окисей $Al_2O_3$ на $B_2O_3$, но наступает в том случае, когда их сумма достигает или превышает величину 0,52 мол. $R_2O_3$.

5. Кислотность и, соответственно, основность боросиликатных сплавов нельзя доказать свинцовым хроматом ($PbCrO_4$) как индикатором, так как последний, очевидно, разлагается борной кислотой с выделением зеленой окиси хрома.

6. При приготовлении искусственных цеолитов можно получить изоморфные цеолиты заменой $Al_2O_3$ на $B_2O_3$, со всеми характерными свойствами изоморфизма в цеолитах.

7. Медно-алюминиевые и медно-борные цеолиты имеют одинаковую светлозеленую окраску, между тем как пукалловский медный силикат, не содержащий полутораокисей $Al_2O_3$ и $B_2O_3$, окрашен в светлосиний цвет.

В железных и кобальтовых цеолитах (например, $Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 4H_2O$. $Na_2O \cdot Co_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 4H_2O$) замена $Fe_2O_3$ и $Co_2O_3$ равно-молекулярными количествами $Al_2O_3$ и $B_2O_3$ дает новые соединения, окрашенные для железного цеолита в более живой желтый цвет, а для кобальтового — в значительно более интенсивный синий цвет.

Все эти обстоятельства приводят к следующему выводу: $Al_2O_3$ и $B_2O_3$ в глазурях действуют одинаково. Поэтому обе полутораокиси в глазурной формуле надо ставить в колонне $R_2O_3$.

Но остается еще открытым вопрос о том, действуют ли $Al_2O_3$ и $B_2O_3$ в стеклах и глазурях как кислоты или как основания, т. е. равнозначны ли они в известных случаях кислотам, а в других должны быть рассматриваемы как основания.

Что касается отношения свинцовых глазурей типа $PbO \cdot m\ SiO_2$ ($m = 1 - 4$) к действию на них кислот (1% азотной и 4% уксусной кислоты), то установлено, что при введении в глазурь окиси алюминия отдача свинца кислотам понижается, а при введении $B_2O_3$ разъедаемость силикатов повышается. Таким образом в этом случае $Al_2O_3$ и $B_2O_3$ (в свицовых глазурях) действуют в противоположном направлении.

## 2. Красные урановые глазури

В журнале Американского керамического о-ва за 1920 год появилась статья о приготовлении красных урановых глазурей. Состав их фритт следующий:

$$1)\ \left.\begin{array}{l}0{,}80\ PbO\\0{,}12\ K_2O\\0{,}07\ ZnO\end{array}\right\}\ 1{,}12\ Al_2O_3\ 1{,}33\ SiO_2$$

+ 20% окиси ураната ($UO_2$), вводимой в виде натриевого ураната. Приготовляется эта фритта из смеси:

| | | |
|---|---|---|
| 55,0 | в. ч. | сурика |
| 20,0 | „ „ | полевого шпата |
| 1,71 | „ „ | окиси цинка |
| 23,3 | „ „ | кремнезема |
| 50,0 | „ „ | натриевого ураната ($UO_4Na_2$). |

$$2)\ \left.\begin{array}{l}0{,}87\ PbO\\0{,}04\ K_2O\\0{,}09\ ZnO\end{array}\right\}\ 0{,}12\ Al_2O_3\ 0{,}79SiO_2$$

+ 37% окиси урана.

Первая глазурь плавится при зегеровском конусе 04, а вторая — при 02; как приготовление, так и обжиг производятся в окислительной атмосфере.

При приготовлении фритты все сплавляется, кроме глины. Окиси урана не надо применять больше 20%; избыток не вызывает более глубокого окрашенного тона. Тон получается типа киновари, т. е. красный.

Получение урановокрасных глазурей напоминает приготовление пинк-краски из хромпика, путем сплавления с мрамором и окисью олова (см. главу III) или цинка.

Окись кобальта при некоторых условиях также дает окрашенную в красный цвет глазурь (см. главу IV).

## 3. О растворимости окисей хрома, железа и меди в глазурях [1]

Рамзден определял растворимость указанных окислов в фаянсовых глазурях (свинцово-щелочно-земельных) обычного состава с кислородным отношением 1 : 2, отнесенным к основанию и кислоте, и при температурах плавления 1000—1100°Ц (в %):

| | | |
|---|---|---|
| Растворимость $Cr_2O_3$ | редко бывает больше . . | 1 |
| „ $Fe_2O_3$ | колеблется от 3 до . . . | 14 |
| „ $CuO$ | „ „ 3 „ . . . | 8 |

[1] См. доклад Рамздена (Transact. Englisch Cer. Soc., VII, S. 21—25, а также Sprechsaal 1909, стр. 743).

Колебания растворимости зависят от многих факторов, к которым, например, относятся:

1. Поднятие содержания $SiO_2$ (благоприятствует растворимости).
2. Понижение содержания $Al_2O_3$ (то же).
3. Уменьшение количества $B_2O_3$ и замена его кремнекислотой при сохранении того же кислотного отношения (для $Cr_2O_3$).
4. Замена $SiO_2$ борным ангидридом (для растворимости $Fe_2O_3$ и CuO).
5. В RO содержание окиси свинца в нефриттованных глазурях не должно понижаться ниже 0,7.
6. Замена присутствующей в числе оснований глазури ZnO на окись свинца благоприятствует растворимости и т. п.

## 4. Глазурные фритты Будянской фаянсовой фабрики

Состав трех фритт, применяемых на Будянской фаянсовой фабрике (близ Харькова) следующий:

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Буры . . . . . . . . . | 19,0 | 19,0 | 19,0 |
| Мела . . . . . . . . . | 14,5 | 14,5 | 14,5 |
| Каолина . . . . . . | 1,5 | 4,0 | 4,0 |
| Кремния . . . . . . | 13,0 | 20,0 | 20,0 |
| Полевого шпата . . | 33,0 | 24,0 | 24,0 |
| Сурика . . . . . . . | 9,2 | 18,5 | 9,2 |
| Свивцовых белил . . | 10,3 | — | 10,3 |

Если перечислить на плавленную фритту, то получим (в %):

I — 80,52 в. ч.: PbO — 22,2
II — 83,54 „ „ PbO — 21,2
III — 83,24 „ „ PbO — 21,2

Таким образом по составу фритты близко подходят друг к другу.

Состав сырых материалов, идущих в фритту и добавки при размоле,

1. Сурик: PbO — 97,35%; $Fe_2O_3$ — 0,2%; CuO — следы.
2. Кремвий: $SiO_2$ — 98,7%; $Al_2O_3$ ($Fe_2O_3$) 0,8%; CaO — 0,65%; MgO — следы; потери при прокалке — 0,25%.
3. Бура: $Na_2B_4O_7$ — 52,4%; $Fe_2O_3$ — следы.
4. Мел: CaO — 55,32%; MgO — 1,3%.
5. Белила: PbO — 84,43%.
6. Полевой шпат: $SiO_2$ — 74,8%; $Al_2O_3$ — 14,9%; CaO — 1,6%; MgO — 0,43%; $K_2O$ ($Na_2O$) — 8,27%.

Состав каолина неизвестен, но при подсчете нами принят:

$Al_2O_3$ — 44,32% . . . . . . . . . . . . . .
$SiO_2$ — 52,92 и примеси 2,56% . . . . . } в прокалевном каолине.

Состав фритт по формуле Зегера:

I . . . RO . . . 0,172$Al_2O_3$ . . . 2,05$SiO_2$ . . . 0,311$B_2O_3$
II . . . RO . . . 0,172$Al_2O_3$ . . . 2,10$SiO_2$ . . . 0,31$B_2O_3$.
III . . . RO . . . 0,173$Al_2O_3$ . . . 2,18$SiO_2$ . . . 0,318$B_2O_3$.

Полная деформация конусов из фритты:

I — 780° Ц, II — 760° Ц и III — 820° Ц.

Хотя по содержанию PbO в RO фритты и мало отличаются друг от друга, но введение в фритту I большого количества полевого шпата немного повысило точку деформации фритты I сравнительно с фриттой II; что касается фритты III, то повышение деформации на 60° сравни-

тельно с фриттой II объяснялось исключительно непроплавленностью фритты перед взятием из нее пробы на конус. Таково было первоначальное объяснение авторов исследования (Орлова и Крафта); но после опубликования работы Leonhardt'a—Zschimmer'a объяснения этого явления следует искать в разной степени измельчения фритт, взятых для пробы на конус (см. 2-ю часть книги).

При помоле к фритте I введена была добавка из 8% каолина и 13% кремния, к фритте II и III добавлялся каолин — около 2%.

Конуса из массы глазури деформировались:

| | | |
|---|---|---|
| I | Начало деформации | 880° |
| II | „ „ | 820° |
| III | „ „ | 820° |
| I | Конец деформации | 920° |
| II | „ „ | 850° |
| III | „ „ | 850° |
| I | Время между началом и концом | 15 мин. |
| II | „ „ „ „ „ | 12 „ |
| III | „ „ „ „ „ | 12 „ |

Плавление тех же конусов до образования капли: все три при 1150° Ц, причем капля II и III начала оседать, а капля I—осталась круглой.

Плавление этих же конусов (из глазурей) до растекания капель на черепке в течение 10 минут при темп. 1150°Ц.

Пробная глазуровка на черепке из будянской фаянсовой массы с 12% пористости: глазури I, II и III за 5 часов были доведены до температуры 1110° и продержаны в течение 20 минут. Результаты: в глазурях II и III не было обнаружено никаких дефектов и процесс глазуровки был закончен; в глазури I — процесс не закончен (были пузырьки). Принимая во внимание, что нагревание производилось в электрической печи, где не может быть и речи о восстановительном пламени, пузырьки являются результатом непроплавления массы глазури при 1110° Ц. Полное же проплавление глазури I потребует более высокой температуры.

Заключение: все три глазурные фритты составлены правильно и по своему составу приблизительно одинаковы; но данные к ним добавки неправильны: 1) Нельзя добавлять к фритте I такого количества каолина, как 8%, и совершенно излишне добавлять 13% кремния. 2) В фриттах II и III надо уменьшить на 1—2 части содержание каолина и увеличить его в добавке, доведя последнюю до 4—5% от веса фритты (сообщение лаборатории минеральных веществ Х. Т. И.).

### 5. О кислотоупорной природной глазури для каменного (Steinzeug) химического товара (коричневого цвета)

В природе встречаются глины, которые могут быть использованы, как исходный материал для керамических глазурных целей. В качестве примера приводим анализ двух константиновских глин (Бахмутского округа), которые на каменном товаре дают кислотоупорную глазурь:

Состав глин (в %)

| | Красная | | Зеленая |
|---|---|---|---|
| Потери при прокаливании | 7,79 | | 7,36 |
| $SiO_2$ | 70,89 | | 58,98 |
| $Al_2O_3$ | 11,09 | | 19,12 |
| $Fe_2O_3$ | 4,53 | FeO | 7,12 |
| CaO | 1,94 | | 0,20 |
| MgO | 1,27 | | 2,04 |
| $K_2O$ ($Na_2O$) | 2,49 | | 4,88 |

Начало размягчения красной глины — при 1340°; конец деформации — при 1420°.

Начало размягчения зеленой глины — при 1330°; конец деформации — при 1380°.

Для глазури глины смешиваются следующим образом: 1 ч. красной и 2 ч. зеленой.

Смесь их деформируется при 1330—1362° Ц. При такой смеси получается плотная стеклообразная глазурь.

Смесь 1 ч. красной и 2 ч. зеленой удовлетворяет следующему элементарному составу: [1]

| По формуле Зегера | | |
|---|---|---|
| 1,1306 $SiO_2$ . . . . | 7,3 мол. | |
| 0,1735 $Al_2O_3$ . . . . | 1,13 „ | |
| 0,0656 $Fe_2O_3$ и FeO . | | RO=1 м. |
| 0,0146 CaO . . . . | | |
| 0,048 MgO . . . . | | |
| 0,026 $K_2O$ и $Na_2O$ . | | |

| | |
|---|---|
| Потери при прокаливании (в %) . . . | 7,50 |
| $SiO_2$ . . . . . . . | 63,15 |
| $Al_2O_3$ . . . . . . . | 16,44 |
| $Fe_2O_3$ и FeO . . . | 6,26 |
| CaO . . . . . . . | 0,78 |
| MgO . . . . . . . | 1,78 |
| $R_2O$ ($K_2O$ и $Na_2O$) . | 4,07 |

$$OR = \frac{14,6}{4,39} = 3,3$$

Пользуясь этим анализом, можно составить искусственную смесь, удовлетворяющую требованию о кислотоупорности для товара, который обжигается выше 1400°Ц (из лабор. минер. веществ Х. Т. И.).

В „Journal Americ. Ceram. Society“, 1926 г. (№ 1) помещена статья Kai-Ching-Lu „К изучению деформации различных алюмосиликатов и боросиликатов“. Между прочим он сообщает о „деформации эвтектик“ тройной системы:

| Молекул. формулы | Приблизит. деформация при темпер. в °Ц |
|---|---|
| 1. PbO. 0,254 $Al_2O_3$. 1,91 $SiO_2$ . . . | 650 |
| 2. ZnO. 0,225 $Al_2O_3$. 0,906 $SiO_2$ . . . | 1360 |
| 3. PbO. 0,238 $B_2O_3$. 0,78 $SiO_2$ . . . . | 415 |
| 4. $Na_2O$. 1,29 $B_2O_3$. 1,73 $SiO_2$ . . . . | 570 |
| 5. $K_2O$. 2,11 $B_2O_3$. 2,585 $SiO_2$ . . . . | 655 |

Процентный состав этих эвтектик следующий:

| | PbO | ZnO | $K_2O$ | $Na_2O$ | $B_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 60,8 | — | — | — | — | 7,1 | 31,45 |
| 2. | — | 50,8 | — | — | — | 14,45 | 35,75 |
| 3. | 77,55 | — | — | — | 6,05 | — | 16,40 |
| 4. | — | — | — | 24,2 | 35,2 | — | 40,6 |
| 5. | — | — | 23,7 | — | 37,2 | — | 39,1 |

При проверке температура деформации конусов этих смесей в лаборатории Х. Т. И. оказалась несколько выше, чем ее указывает автор (хотя он и оговаривается, что речь идет о „приблизительной деформации“). Что же касается термина „деформация эвтектик“, то Kai-Ching-Lu последнюю понимает несколько своеобразно и не так, как понятие об эвтектике дается в физико-химии. Но автора данной книги эта статья заинтересовала со стороны изучения глазурей-эмалей для художественного эмалирования благородных и медных изделий: комбинируя 1, 3, 4 и 5 смеси можно получить более или менее легкоплавкую глазурь-эмаль на металл.

[1] К таким же глинам относятся прилукские глины (3 шурф, 3 пласт (3/3), пригодные для кислотоупорного каменного товара, не с более низкой температурой плавления, чем константиновские глины.

# О БЕССВИНЦОВЫХ ГЛАЗУРЯХ

В целях охраны здоровья населения с давних пор делались попытки ввести в практику бессвинцовые глазури для фаянсового посудного товара. Однако до сего времени особого успеха эти попытки не имели.

Для замены окиси свинца применяются окись цинка, барит, известь и магнезия. Из числа этих веществ Зегер, следуя указанию Шумахера, воспользовался баритом для добывания бессвинцовых глазурей, потому что барит сообщает глазури блеск и представляет собою сильнейшее флюсующее средство; кроме того с помощью барита можно получать красивые окрашенные глазури.

Выше мы уже сообщали о составе черепка для твердого фаянса, предложенного Зегером (в %):

| | |
|---|---|
| Глинистого вещества | 35 |
| Кварца | 60 |
| Полевого шпата | 5 |
| | 100 |

Масса содержит по расчету:

| | |
|---|---|
| Кремнезема | 81,2 |
| Глинозема | 18.0 |
| Калия ($K_2O$) | 0,8 |
| | 100,0 |

и состоит из:

| | |
|---|---|
| Жирной глины Гроссальмероде | 21 ч. |
| Каолина Зенневиц из Галле | 23 „ |
| Кварца | 51 „ |
| Полевого шпата | 5 „ |

Для шамотных целей (именно для больших плиток) была приготовлена шамотная масса из:

| | |
|---|---|
| Гальской обожженной капсельной глины; величина зерна при просевке 100 петель по 1 *кв. см* | 50 ч. |
| Тощей глины из Гроссальмероде | 50 „ |
| | 100 ч. |

Бессвинцовая глазурь для обеих масс имела состав:

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}25\ K_2O \\ 0{,}25\ Na_2O \\ 0{,}25\ CaO \\ 0{,}25\ BaO \end{array}\right\} \begin{array}{l} 2{,}0\ SiO_2 \\ 0{,}6\ B_2O_3 \end{array}$$

и была получена сплавлением:

| | |
|---|---|
| Селитры | 101 ч. |
| Мрамора | 50 „ |
| Углекислого барита | 90 „ |
| Кристаллической буры | 191 „ |
| Кристаллической борной кислоты | 25 „ |
| Песка | 288 „ |
| | 745 ч. |

Эта глазурь вжигалась на черепке при SK-010 (950° Ц).

Вместо углекислого бария можно брать тяжелый шпат. В этом случае для приготовления требуется при сплавлении фритты вводить древесный уголь.

Зегером была приготовлена глазурь состава:

$$\begin{matrix} 0{,}5\ Na_2O & 2{,}5\ SiO_2 \\ 0{,}5\ BaO & 0{,}5\ B_2O_3 \end{matrix}$$

из следующей смеси:

| | |
|---|---|
| Тяжелого шпата | 125 ч. |
| Кальцевой соды | 27 „ |
| Кристаллической буры | 96 „ |
| Песка | 141 „ |
| Древесного угля | 15 „ |
| | 404 ч. |

Эта глазурная смесь дает после сплавления вполне прозрачное стекло, которое на указанном Зегером черепке вжигается при SK-010 и представляет тогда очень чистую, сильно преломляющую глазурь. Вследствие большого содержания барита (BaO), эта глазурь плавится легче, чем первоначальная глазурь с углекислым баритом; в течение долгого времени она применялась для фаянса в опытной химико-технической установке при Шарлоттенбургской фарфоровой мануфактуре.

Вместо барита Тостман употребляет стронцианит с хорошими результатами. Стронцианитовая глазурь отличается от баритовых большей легкоплавкостью и дешевизной.

Однако баритовые глазури требуют очень богатого кварцем черепка и потому в общем не могут найти применения как бессвинцовые глазури. Дело в том, что сильно кремнистый черепок в крупном производстве вызывает много неудобств (он страдает недостатком прочности, да и измельчение кварца до желаемой толщины зерна обходится очень дорого). Баритовая глазурь может быть применена и на богатом глинистым веществом черепке в фаянсовой промышленности (посудной); в этом случае к первоначальной глазури надо прибавить каолина и песка для того, чтобы сделать ее более богатой $Al_2O_3$ и $SiO_2$.

Из числа таких глазурей приготовляется глазурь состава:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}5\ Na_2O \\ 0{,}5\ BaO \end{matrix}\right\} 0{,}1\ Al_2O_3 \left\{\begin{matrix} 2{,}75\ SiO_2 \\ 0{,}50\ B_2O_3 \end{matrix}\right.$$

из смеси:

| | |
|---|---|
| Баритовая фритта (тяжелошпатовая глазурь) | 293 ч. |
| Цетлицкий каолин | 26 „ |
| Песок | 3 „ |

Глазурь эта плавится при SK-010 (950° Ц). Если она для черепка слишком трудноплавка, то заменяя часть кремнекислоты борной кислотой, можно сделать ее более легкоплавкой. Так, например, применяют глазурь формулы:

$$\begin{matrix} 0{,}5\ Na_2O & 2{,}25\ SiO_2 \\ 0{,}5\ BaO & 0{,}75\ B_2O_3 \end{matrix}$$

или еще более легкоплавкую глазурь формулы:

$$\begin{matrix} 0{,}5\ Na_2O & 2{,}0\ SiO_2 \\ 0{,}5\ BaO & 1{,}0\ B_3O \end{matrix}$$

Вместо баритовых глазурей ввиду их вредности для населения Зегер пытался приготовить бессвинцовую и безбаритовую глазурь, содержащую, как флюсующие вещества, щелочи и известь. Для понижения точки плавления он вводил борную кислоту. Такие богатые глиноземом глазури он применил для фарфора. Но в отличие от свинцовых глазурей, они не имеют уже того блеска, каким отличаются свинцовые, и все более прио-

бретают особенности фарфоровых глазурей. Далее применимость щелочно-известково-глиноземистых глазурей колеблется между очень узкими пределами как в отношении состава, так и температуры обжига. Поэтому требуется большая тщательность при их получении для обеспечения сохранения определенных количеств составных частей.

Богатые щелочами глазури по Зегеру лучше годятся для богатых кварцем черепков, между тем как бедные щелочами глазури более пригодны для богатых глиноземом черепков. Оба вида глазурей оказываются менее чувствительными к обжигу, чем свинцовая глазурь, и обнаруживают меньшую склонность к трещинообразованию и отскакиванию, чем баритовые и свинцовые глазури.

В случае известковых глазурей одновременно необходимо присутствие в них глинозема (значительно высокое количество); без него всегда получаются глазури молочного вида и тем в большей степени, чем выше содержание $SiO_2$. Если желают приготовить глазури, которые вжигались бы не выше температуры SK-05 (1050° Ц), то такие глазури должны колебаться в своем составе между пределами:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}6\ K_2O\ (Na_2O) \\ 0{,}4\ CaO \end{matrix}\right\} 0{,}5\ Al_2O_3 \left\{\begin{matrix} 4SiO_2 \\ 0{,}5B_2O_3 \end{matrix}\right.$$

$$\left.\begin{matrix} 0{,}2\ K_2\ (Na_2O) \\ 0{,}8\ CaO \end{matrix}\right\} 0{,}6\ Al_2O_3 \left\{\begin{matrix} 5{,}0\ SiO_2 \\ 1\ B_2O_3 \end{matrix}\right.$$

Эти фритты появляются из смеси:

| | I | II |
|---|---|---|
| Калиевой селитры . . . . . . . . . . | 121 ч. | 40 ч. |
| Углекислого кальция . . . . . . . . | 40 „ | 80 „ |
| Цетлицкого каолина . . . . . . . . . | 129 „ | 155 „ |
| Песка . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 180 „ | 228 „ |
| Кристаллической борной кислоты . . . | 62 „ | 124 „ |

Для того чтобы приготовить соответствующие глазури, надо к обеим (I и II) фриттам прибавить по 0,2 мол. глинистого вещества; так на 405 ч. фритты № I и, соответственно, на 495 ч. фритты № II прибавляют 52 ч. цетлицкого каолина.

Недостатками известково-глиноземистых фаянсовых глазурей являются, с одной стороны, сравнительно высокая температура их плавления, с другой, — большая вязкость фритт (обычные фриттовые печи, из которых глазурь сама вытекает; для плавления известково-глиноземистых фритт не годятся).

Кроме вышеуказанных особенностей бессвинцовых глазурей, надо прибавить сюда еще то их неудобство, что некоторые подглазурные краски под глазурью нестойки (они исчезают). Выше об этом уже было упомянуто (исследования Брика и выводы Зингера).

Из всех бессвинцовых глазурей, предложенных для фаянса, пока единственно удовлетворительными являются так называемые „Bristol“ глазури, широко употребляемые в США для неокрашенного санитарного фаянса с температурой обжига около 1250° Ц. На краски эти глазури оказывают также разрушающее действие. Состав глазурей следующий:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}7\ ZnO \\ 0{,}3\ K_2O \end{matrix}\right\} 0{,}5\ Al_2O_3 \cdot 4SiO_2.$$

Губительное действие этих глазурей на краски и высокая температура обжига исключают возможность применения их для ординарного фаянса („Керамика и стекло“, 1929, № 6, статья С. Г. Туманова; Сагалатов В. В. О замене свинцовых эмалей бессвинцовыми. Киев 1930 г.). Между прочим, Сагалатов для черепка массы твердого фаянса Песо-

чинской фабрики нашел следующие (формула Зегера) глазури, лучше всего удовлетворяющие условиям обжига при 1050° в середине горна:

| | $SiO_2$ | $B_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $K_2O$ | $Na_2O$ | CaO | BaO | MgO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 3,33 | 0,74 | 0,44 | 0,29 | 0,37 | 0,33 | — | — |
| | 3,40 | 0,90 | 0,59 | 0,09 | 0,45 | 0,40 | 0,05 | — |
| | 3,75 | 0,56 | 0,44 | 0,28 | 0,28 | 0,44 | — | — |
| среднее: | 3,49 | 0,733 | 0,486 | 0,22 | 0,366 | 0,39 | 0,0166 | — |

Кроме Сагалатова и Туманова бессвинцовыми глазурями в последние годы занимались А. Штейнберг (на Славутском заводе) и институт ВНИИК (Всесоюзный научно-исследовательский институт керамики).

Штейнберг испробовал борную фаянсовую глазурь бессвинцовую и применил ее в практике завода. Рецепт этой глазури см. в журнале „Керамика и стекло" (1933 г., № 9).

Эта глазурь является в достаточной степени нечувствительной в отношении изменения состава черепка, так как прекрасно согласовывается с черепком керамических радиаторов.

Недостаток этой глазури состоит в том, что по рецепту для нее требуется большое количество буры:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Буры . . . . . . | 33,65 | Мела . . . . . . | 11,25 |
| Шпата . . . . . . | 2,5 | Каолина . . . . | 6,5 |
| Кремня . . . . . | 34,7 | Соды . . . . . . | 1,2 |

Полученная Славутским заводом глазурь в меньшей степени, чем свинцовая, боится восстановительного огня. Термически она устойчива при испытании на цек, выдерживает 170—200° Ц и большие интервалы (от Зегера конуса 3 до Зегера конуса 9), не давая признаков пережога.

Бессвинцовыми и безборными глазурями занимался также НИИК (инж. Зубчанинов). Путем применения эвтектических щелочно-известковых фритт (70%) с добавкой при помоле фарфоровой глазури (30%) ему удалось получить глазури, являвшиеся технически удовлетворительными при испытаниях в производственных условиях. Однако такие глазури уступают свинцовым в отношении блеска, внешнего вида и, в особенности, по устойчивости к цеку; поэтому внедрение их в производство может быть целесообразным лишь в определенных техноэкономических условиях. Исследование свойств этого рода глазурей и выработка более устойчивого рецепта продолжаются (см. доклад инж. Зубчанинова в выпуске третьем „Вопросы сырья, масс, глазурей" и журнал „Керамика и стекло", 1932, № 2, стр. 4).

В настоящее время является чрезвычайно актуальным вопрос о снижении в фаянсовых глазурях содержания свинцовых и борных соединений или выработка глазурей, не содержащих ни свинца, ни бора.

По заданию главного управления стекольно-фарфоровой промышленности эта проблема исследуется в Институте керамики в Ленинграде. Лабораторией фаянса Института выработан тип глазурей, в котором ввод в шихту борного и свинцового сырья снижен до 9—12%, т. е. в два или три раза по сравнению с производственными рецептами. Формула Зегера глазури ВНИИКа:

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}240\ K_2O \\ 0{,}424\ Na_2O \\ 0{,}156\ CaO \\ 0{,}084\ MgO \\ 0{,}096\ PbO \end{array}\right\}\ 0{,}310\ Al_2O_3 \left\{\begin{array}{l} 4{,}000\ SiO_2 \\ 0{,}064\ B_2O_3 \end{array}\right.$$

Нормальная температура обжига—SK-4—6, интервал обжига—SK-2—9. Глазурь не действует на краски, устойчива к цеку. Нанесенная на черепок Тверской и Будянской фабрик глазурь не дает цека. При испытании по Харкорту при нагреве изделий вплоть до 200° и выше. Глазурь проверена на производстве. В журнале „Строительные материалы" за 1936 г. опубликована работа Алексеева и Хворостянской „Применение легкоплавких, бессвинцовых глазурей для покрытия облицовочных плиток из кирпичных глин Украины". Исследователями приведено несколько рецептов глазури, температура плавления которых 920, 940 и 960° Ц. Наилучшие результаты показали глазури за №№ 4, 5 и 6.

Недостаток этих глазурей заключается в том, что они требуют введения краски и в довольно большом количестве, так как сами, видимо, окрашиваются за счет тех примесей, которые имеются в Светлановском песке.

Испытание их на пятикратное замораживание редакция журнала находит недостаточным для суждения о их морозоустойчивости. Для глазуровки требуется применять фриттованные глазури.

Московский Научно-исследовательский институт Всесоюзной промкооперации разработал также рецепт легкоплавкой глазури с температурой плавления 950—1000° Ц для нанесения на черепок из мергелистой глины типа Рыбинской. Фритта для этой глазури состоит из:

| | |
|---|---|
| Кварцевого песка люберецкого . . . | 70,15 |
| Окиси цинка . . . . . . . . . . . | 11,74 |
| Кальцинированной соды . . . . . . | 18,11 |

Для производства может быть рекомендовано 100 в. ч. фритты, 10 в. ч. окиси сурьмы, 10 в. ч. каолина, 25 в. ч. кварцевого песка и 18 в. ч. мела.

Центральной керамической лабораторией НКМП РСФСР проводилась под руководством Е. П. Будникова работа по подбору бессвинцовых глазурей.

Среди многих проработанных рецептур наиболее удачными оказались проводимые в таблицах 10 и 11 семь глазурей. Температура плавления глазурей — 1000° Ц. Глазури имеют тот недостаток, что они не могут быть применены без красителя, так как в составные части входят примеси, которые окрашивают глазурь, придавая ей неопределенно грязный цвет:

Таблица 10

Рецепт глазури (в %%)

| Лаборатор. №№ | Песок Люберецкий | Полевой шпат | Бура кристаллическ. | Сода кальциниров. | Мел | Селитра | Каолин | Криолит |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 13 . . . . . | 41,7 | 29,5 | 10,4 | 18,4 | — | — | — | — |
| 14 . . . . . | 45,8 | 32,3 | 11,4 | 10,5 | — | — | — | — |
| 17 . . . . . | 58,9 | — | 5,7 | 25,8 | 9,6 | — | — | — |
| 23 . . . . . | 23,5 | 37,5 | 25,5 | 7,8 | — | 5,9 | 9,0 | 9,8 |
| 39 . . . . . | 38,9 | 33,2 | 14,1 | 11,0 | — | 2,8 | — | — |
| 38 . . . . . | 40,0 | 28,0 | 10,0 | 12,0 | — | — | 10,0 | — |
| 41 . . . . . | 39,0 | 27,6 | 9,8 | 17,2 | — | 6,4 | — | — |

Таблица 11

| Лаборатор. №№ | Зегеровская формула | Коэф. расширения | Коэф. эластичности |
|---|---|---|---|
| 13 . . . . . | 0,79 $Na_2O$<br>0,21 $K_2O$ } 0,26 $Al_2O_3$ { 3,97 $SiO_2$<br>0,22 $B_2O_3$ | $279,0 \cdot 10^{-7}$ | 7455 |
| 14 . . . . . | 0,69 $Na_2O$<br>0,31 $K_2O$ } 0,31 $Al_2O_3$ { 5,50 $SiO_2$<br>0,30 $B_2O_3$ | $231,0 \cdot 10^{-7}$ | 7272 |
| 17 . . . . . | 0,73 $Na_2O$<br>0,27 $CaO$ } — { 2,77 $SiO_2$<br>0,85 $B_2O_3$ | $283,0 \cdot 10^{-7}$ | 7418 |
| 23 . . . . . | 0,84 $Na_2O$<br>0,16 $K_2O$ } 0,38 $Al_2O_3$ { 0,64 $F_2$<br>2,25 $SiO_2$<br>0,25 $B_2O_3$ | $287,0 \cdot 10^{-7}$ | 7172 |
| 39 . . . . . | 0,70 $Na_2O$<br>0,30 $K_2O$ } 0,30 $Al_2O_3$ { 4,28 $SiO_2$<br>0,22 $B_2O_3$ | $245,5 \cdot 10^{-7}$ | 7955 |
| 38 . . . . . | 0,73 $Na_2O$<br>0,27 $K_2O$ } 0,47 $Al_2O_3$ { 5,50 $SiO_2$<br>0,28 $B_2O_3$ | $274,6 \cdot 10^{-7}$ | 7220 |
| 41 . . . . . | 0,60 $Na_2O$<br>0,15 $K_2O$<br>0,25 $CaO$ } 0,15 $Al_2O_3$ { 2,94 $SiO_2$<br>0,17 $B_2O_3$ | $300,0 \cdot 10^{-7}$ | 7499 |

Очень большой интерес представляет работа по получению легкоплавких глазурей без введения во фритту бора и свинца. Указанная работа проводилась в Керамической лаборатории Академии коммунального хозяйства под руководством Б. И. Скавронского и при консультации автора книги.

Ниже приводится одна из серий рецептур, проработанных в Лаборатории и проверенных на производстве.

Глазурь подбиралась под черепок плитки, масса которой изготовлялась из следующего состава (в %):

| | |
|---|---|
| Песчанки Гжельской . . . . . . . . . | 37 |
| Гжелька (мергелистая) . . . . . . . . | 53 |

Химическая характеристика черепка (в %):

| | |
|---|---|
| п. п. п. . . . . . . . . . . . . . . | 0,32 |
| $SiO_2$ . . . . . . . . . . . . . . . | 59,76 |
| $Al_2O_3$ . . . . . . . . . . . . . . | 10,91 |
| $Fe_2O_3$ . . . . . . . . . . . . . . | 3,89 |
| $CaO$ . . . . . . . . . . . . . . . | 14,85 |
| $MgO$ . . . . . . . . . . . . . . . | 9,42 |

Это выражается зегеровской формулой в следующем виде:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}50\ CaO \\ 0{,}47\ MgO \\ 0{,}03\ Na_2O \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} 2{,}16\ Al_2O_3 \\ 0{,}05\ Fe_2O_3 \end{matrix}\right\} 2{,}26\ SiO_2$$

Черепок подвергался утильному обжигу при 1000° Ц. Пористость равнялась 18%.

Глазурь применялась легкоплавкая, дающая прекрасный разлив при 900—960° в зависимости от рецептуры.

Все глазури фриттовались при 1150°, после чего давались на мельницу добавки в незначительных порциях, что являлось необходимым для корректирования коэфициента расширения.

Приводим зегеровские формулы и рецепт шихты:

| Состав глазурей | Номера глазурей | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 12 АС | АСК | 13 Д | 12 А |
| **Формула Зегера** | | | | |
| $K_2O$ | 0,15 | 0,21 | 0,18 | — |
| $Na_2O$ | 0,35 | 0,56 | 0,51 | — |
| CaO | 0,14 | 0,20 | 0,25 | — |
| $MgO_3$ | 0,36 | 0,03 | 0,06 | — |
| $Al_2O_3$ | 0,41 | 0,46 | 0,43 | — |
| $Fe_2O_3$ | 0,77 | 0,12 | 0,15 | — |
| $SiO_2$ | 4,52 | 6,46 | 5,65 | — |
| $F_2$ | 0,52 | 0,57 | 0,31 | — |
| **Рецепт шихты** | | | | |
| Добужский трепел | 57,5 | 54,0 | 64,0 | 68,0 |
| Полевой шпат | 8,2 | 7,8 | 13,7 | 10,0 |
| Поташ | 8,2 | 7,8 | – | 10,0 |
| Сода кальцинированная | 8,2 | 7,8 | 13,7 | 10,0 |
| Стеклянный порошок | 8,2 | 7,8 | -- | — |
| Кремнефтористый натрий | 8,2 | 7,8 | 5,6 | — |
| Селитра | 1,5 | — | — | — |
| Песок Люберецкий | — | 7,0 | — | — |
| Криолит | — | — | 4,0 | 2,6 |

При помоле фритты на мельнице, вводились следующие добавки:
Фритта № 12 АС.
На 100 в. ч. фритты — 6,5 в. ч. каолина Глуховского.
Фритта № АСК.
На 100 в. ч. фритты — 3 в. ч. каолина Глуховского.
Фритта № 13 Д.
На 100 в. ч. фритты — 41 в. ч. фритты № 12 А
4,8 „ „ полев. шпата
4,8 „ „ каолина Глуховского.

Приводим химический состав составляющих фритту:

| | п.п.п. | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | $K_2O$ | $Na_2O$ | $SO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Кварцев. песок | 0,20 | 97,68 | 1,10 | 0,31 | 0,68 | 0,31 | — | — | 0,27 |
| Добужский трепел | 4,26 | 82,79 | 6,72 | 2,22 | 1,73 | 0,93 | — | — | 0,59 |
| Полевой шпат | 0,59 | 64,57 | 19,43 | 0,31 | 1,02 | 0,19 | 11,35 | 2,01 | 0,68 |
| Стеклянный порошок | — | 71,39 | 1,41 | 0,36 | 9,89 | 0,31 | — | 16,53 | — |

Глазури получались прозрачными с легким зеленым оттенком (но в такой степени, что цвет их можно считать вполне удовлетворительным). По блеску они ничем не отличались от свинцовых.

Одновременно были пущены в производство глазури, глушенные (эмаль) металлической сурьмой, причем результат был удачный. Получился хороший белый цвет без какого-либо намека на окраску железом.

Также были проведены опыты по поливке сырца плитки для выяснения возможности избежать утильного обжига плитки; результаты получа-

лись хорошие. Плитки, политые без утильного обжига, ничем не отличались от плиток, политых по обожженному черепку.

Испытание согласно существующим нормам глазурь выдержала.

Необходимо отметить некоторую особенность в работе по глазурям, в которых автор работы применял в качестве основного сырья не кварцевый песок, как это обычно делалось, а трепел, туф, пемзу.

Им были получены хорошие глазури, в состав которых вводилась кремневая кислота в виде Артикского туфа. Черепком в данном случае являлся сильно пористый Артикский туф. Процесс глазурования происходил при 920° Ц. Поры на плитке предварительно затирались мастикой, приготовленной из муки Артикского туфа; после этого происходил полив.

Поверхность получалась вполне удовлетворительной; но прозрачная глазурь без окраски имеет некрасивый цвет, так что приходилось глазурь окрашивать.

Указанное выше обстоятельство в отношении замены кристаллического кварцевого песка водным кремнеземом в виде трепела — побудило автора работы провести специальную работу для проверки влияния на точку плавления (в сторону снижения) водного активированного кристаллического песка (который был получен путем нагрева до 1100° и быстро воздушно охлажден), а также и искусственно приготовленного аморфного кремнезема (путем выделения его из растворимого стекла).

Шихта приготовлялась с расчетом получения одинакового химического анализа для всех четырех случаев.

После фриттования полученные смеси растирались и наносились на черепок. Обжиг производился одновременно при одной температуре, равной 920° Ц.

После обжига можно было наблюдать степень расплавления глазури в следующем порядке:

1. Глазурь, приготовленная с трепелом, где был введен водный кремнезем, полностью расплавилась и представляла хороший покров.

2. Глазурь, приготовленная из аморфного кремнезема, оплавилась, но менее, чем предыдущая.

3. Глазурь, приготовленная из активированного кремнезема, имела частичное оплавление.

4. Глазурь, приготовленная из кварцевого Люберецкого песка, имела следы оплавления.

Указанная работа носила характер часто ориентировочного предварительного порядка, вследствие чего автор книги воздерживается приводить цифровой материал, характеризующий данную работу.

На основании полученных предварительных результатов можно предполагать, что причиной для понижения температуры плавления смеси является, видимо, агрегатность частиц.

## 1. Ангоба

Под ангобой понимают тонкий слой спекшейся глиняной массы или же массы с различными добавками на поверхности керамического черепка, который в большинстве случаев бывает цветным.

Процесс нанесения ангобы на черепок называется ангобированием или ангобажем и выполняется на сырых свежесформованных или подвяленных изделиях (черепица, кирпич, облицовочные плитки и т. п.).

Применяют ангобу для маскировки поверхности керамического изделия, которое может иметь нежелательный цвет или грубую структуру черепка. Таким образом благодаря применению ангобы, мы получаем возможность из низкосортных глин получить красивое и прочное изделие.

В настоящее время за границей, в Германии, Чехословакии и др., чаще стали применять ангобы при производстве облицовочного кирпича, путем покрытия тонким слоем тычка или ложка у сырца-кирпича, а также и черепицы.

Состав ангобы должен быть согласован в отношении коэфициента расширения черепка. В противном случае слой ангобы будет отставать или давать разрывы.

Для подгонки коэфициентов расширения определяется усушка и усадка как основного глиняного тела, так и ангобной массы; в случае большей усадки последней — к ней добавляется молотый песок или шамот (приготовленный из глины, идущей в ангобу) до уравнения коэфициента расширения.

Основным составом ангобы может служить отмученная глина, используемая для изготовления черепка, белая пластическая глина или каолин.

Для обеспечения лучшего приставания к черепку — в глину прибавляют полевой шпат, мел.

Еще сильнее действует прибавка щелочной фритты или же стеклянного порошка. Последние способствуют так же оживлению красок (особенно при богатстве щелочей).

Ангоба, как это было уже указано выше, применяется при производстве ангобированного кирпича, плиток и черепицы. На основании практики и опыта получения ангобированного кирпича в Союзе ССР надо указать на одно обстоятельство: ложек и тычек кирпича не должны иметь трещиноватости, что далеко не всегда бывает у нас на заводах.

Обжиг кирпича, покрытого ангобой, представляет некоторое неудобство при совместном обжиге с обычным строительным кирпичом. В отношении его транспортировки надо иметь в виду необходимость обеспечения транспортировки с большой осторожностью.

Наилучшим моментом для покрытия ангобой глиняного бруса, является его выход из мундштука пресса до резки струной.

Наиболее удачным является применение ангобы при производстве облицовочных плит стандартного размера и облицовочного кирпича в виде малых и больших кабанчиков.

Производство подобного изделия нужно осуществлять в самостоятельном цехе при кирпичном заводе, который имеет подходящие глины для производства изделия.

Большие работы в отношении изучения рецептуры и условий применения ангобы провела Керамическая лаборатория Академии коммунального хозяйства, пользуясь консультацией автора книги и под руководством инж. Б. И. Скавронского. Одним из этапов этой работы является изучение крупности помола шихты ангобы, а также и влияния на степень спекаемости ангобы стеклянного порошка, вводимого в шихту в роли флюса.

Для проведения данного испытания формовались плитки размерами $60 \times 30 \times 10$ *мм*; на свежесформированные такие плитки наносилась ангоба, приготовленная с различными количествами стеклянного порошка и разной фракции шихты.

Приготовленная шихта была рассеяна на 5 ситах с различными количествами отверстий на 1 *см*². За фракцию принималась шихта, прошедшая через одно из указанных сит и оставшаяся на последующем сите.

Обжиг производился при 920° Ц. В качестве показателей были приняты три фактора: 1) степень спекаемости, 2) яркость окраски и 3) впитываемость воды ангобированным слоем.

Из приведенной таблицы видно, что наиболее удачным является II вариант при добавке 10% стеклянного порошка и фракции шихты, прошедшей через 4900 отв. 1 *см*².

Таблица зависимости крупности помола и добавки стеклянного порошка

| Крупность помола отв. на $см^2$ | Процент добавки стеклянного порошка | | |
|---|---|---|---|
| | 5 | 10 | 15 |
| 900 . . . . | 1. Слабое спекание. Пористость. Капля воды впитывается моментально. Поверхность шероховатая. Окраска не ярко выраженная. | 2. Слабо спекшийся слой. Поверхность шероховатая. Окраска не ярко выраженная. Вода впитывается быстро. | 3. Спекшийся слой. Поверхность шероховатая. Окраска не ярко выраженная. Вода задерживается в течение некоторого времени. |
| 1600 . . . . | 4. Слабое спекание. Пористость. Капля воды впиталась моментально. Поверхность менее шероховатая, чем в § 1. Окраска не ярко выраженная. | 5. Слабо спекшийся, шероховатый слой. Вода впитывается быстро. Окраска не ярко выраженная. | 6. Спекшийся слой. Поверхность шероховатая. Окраска не ярко выраженная. Вода задерживается в течение некоторого времени. |
| 2500 . . . . | 7. Слабое спекание. Пористость. Капля воды впиталась моментально. Поверхность менее шероховатая, чем в § 2. Окраска не ярко выраженная. | 8. Спекшийся слой со слегка заметной шероховатостью. Окраска ровная яркая. Капля воды впитывается в течение 1 часа. | 9. Спекшийся слой. Слегка заметная шероховатость. Окраска яркая и ровная. Капля воды впиталась через 1,5 часа. |
| 4900 . . . . | 10. Спекание более сильное, чем в § 1, 4 и 9. Вода некоторое время задерживается. Окраска более ярко выраженная. | 11. Хорошо спекшийся слой. Капля воды впитывается в течении 2,5 часов. Окраска яркая ровная. | 12. Сильно спекшийся слой. Местами оплавление. Капля воды в течение 3 часов впиталась. Окраска ровная яркая. |
| 10000 . . . . | 13. Хорошо спекшийся слой. Шероховатость исчезла. Капля воды впитывается в течение 1,5 часа. | 14. Хорошо спекшийся слой. С небольшим глянцем. Капля воды в течение 3 часов не впиталась. Окраска ровная яркая. | 15. Большое количество следов оплавленного слоя. Капля воды в течение 3 часов не впиталась. Окраска разной интенсивности за счет оплавленных участков. |

Полученные результаты подтверждаются и иностранным опытом (см. статью „Тониндустри-Цейтунг", 1935 г. № 84 „Ангобы для черепицы", где автор рекомендует размельчать ангобу с таким расчетом, чтобы на сите в 4900 отв. на 1 $см^2$ остаток был не более 10%).

В вышеуказанном опыте, произведенном инж. Скавронским, бралась шихта со 100% проходом через то же сито.

Сырьем для получения ангобы являлись следующие материалы: мыловка гжельская, полевой шпат (Мурманский), мел и Часовъярская глина Р. В.

Наиболее удачными рецептурами для кирпичных глин подмосковных заводов оказались нижепроводимые рецепты (в весовых количествах):

I рецепт

1. Мыловка Гжельская . . . . 80
2. Полевой шпат . . . . . . 10
3. Мел . . . . . . . . . . . 10

II рецепт

1. Часовъярская глина . . . . 78
2. Полевой шпат . . . . . . 12
3. Мел . . . . . . . . . . . 10

Как в первом, так и во втором случаях на 100 весовых частей шихты при помоле добавлялся стеклянный порошок в количестве 10 весовых частей.

Химический анализ применявшихся продуктов

| Наименование материала | Химический анализ. В сухом веществе содержится (в $^0/_0{}^0/_0$): | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Потеря при прокал. | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | $NO_2O+K_2O$ | $SO_3$ | Сумма |
| Часовъярская глина Р. В. . . | 8,93 | 52,87 | 31,98 | 1,03 | 0,38 | 0 57 | 3,65 | — | 99,41 |
| Полевой шпат . . . . . . . | 0,59 | 64,57 | 19,43 | 0,31 | 1,02 | 0,19 | 13,36 | 0,68 | 100,15 |
| Стеклянный порошок . . . . | — | 71,39 | 1,41 | 0,36 | 9,89 | 0,31 | 16,53 | — | 99,89 |
| Мел . . . . . . . . . . . . | Углекислый кальций почти химически чистый | | | | | | | | |
| | Методом втыка | | | | | | | | |

Приведенная рецептура является как бы типовой и не может быть рекомендована для всех кирпичных или других глин. В каждом отдельном случае требуется проверка данной рецептуры в лабораторных условиях. В том случае, если она не подходит к глине, то необходимо произвести изменение рецептуры в отношении изменения количества вводимых компонентов, сообразуясь с известными правилами подгонки покрывающего слоя к черепку.

При вопросе о состоянии черепка во время нанесения на него ангобы, нужно заметить, что лучшие результаты получаются при нанесении ангобы при формовке. Но из этого не следует делать заключения о том, что нельзя наносить ангобу на подвяленный или сухой черепок; на такой вопрос можно ответить положительно при том условии, если в каждом отдельном случае будет изменяться состав.

По этому вопросу в таком же духе высказывается и немецкий исследователь Эрнст-Келне (см. Sprechsaal, Coburg, 14/IX-1935 г., № 46, стр. 703), мнение которого не идет в разрез с указанной установкой.

Ангоба белого цвета применяется очень редко; большею частью в приготовленную массу прибавляются различные красители.

В отношении количества красителя в одной из статей „Тониндустри-Цейтунг“ (за 1935 г., № 84) дается шкала из расчетов прибавки количества весовых частей на 100 частей сухой ангобы:

Влияние на окраску различного количества красителя

| Наименование красителя | Весовые части красящего вещества на 100 частей ангобы | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 3 | 5 | 7 | 10 |
| Хромовый железняк . . . | Светлый серокоричневый | Сероватокоричневый | Серокоричневый | Темнокоричневый |
| Перекись марганца . . . . | Коричневый | Коричневый | Темнокоричневый | Темнокоричневый |
| Окись хрома . | Светлый зеленоватосерый | Светлый зеленоватосерый | Зеленоватосерый | Зеленый |
| Окись никеля | Светлосерый | Светлосерый | Серый | Темносерый |
| Окись меди . | Светлый зеленоватосерый | Зеленоватосерый | Темный зеленоватосерый | Темнозеленый |
| Окись железа | Светлый красноватосерый | Яркокрасный | Красноватый | Темнокрасный |

Этой таблицей, конечно, не исчерпывается применение красителей.

Необходимо заметить, что если в глине имеется наличие растворимых солей, то во время высыхания изделий образуются (особенно по краям) дефекты, которые определяются после обжига.

Места, покрытые выступившими солями, в дальнейшем выцветут вследствие их способности выщелачиваться.

Ввиду того, что вышеуказанные изделия применяются для наружной облицовки, к ним должны быть применены требования в отношении устойчивости против замораживания и плотного соединения ангобы с черепком.

В СССР данный вид продукции внедряется впервые и встречает много противников его применения, что объясняется непониманием ими правильного применения ангобы.

Кроме указанной работы лаборатории Академии коммунального хозяйства, у нас занимались изысканием рецептур и другие лаборатории. Но результаты работ оказались мало применимыми, вследствие полученного пористого покрытия и высокой температуры обжига 1000—1100° или же вследствие сильного усложнения технологического процесса. Поэтому автором не приводятся рецептуры, проработанные ими.

## 2. Продолжительность службы фритт, глазурей, стекол и эмалей

(см. I. W. Mellor, Trans. Ceram. Soc. 1935, № 2—„Действие воды, кислотных и щелочных реактивов на глазури, стекла и эмали“)

В этой статье Mellor сделал сводку работ разных исследователей, опубликованных ими в различное время о действии воды, кислотных и щелочных реактивов на глазури стекла и эмали.

Очень обстоятельная в целом сводка, однако, дает читателю возможность критически отнестись к тем предпосылкам, которые приняты разными исследователями при подборе шихт для определения устойчивости глазурей, стекол и эмалей при действии вышеуказанных реактивов. Общее впечатление от приводимых в статье исследований таково: все они базировались на одном стекле и изменение состава его в ограниченном пределе давало базу для заключения (в некоторых случаях даже явно неправильную). Не касаясь вопроса о подробностях, я отсылаю читателя к статье Mellor'a.

Интересен отдел в статье о неустойчивости глазурей и эмалей при слишком большом содержании $B_2O_3$; прочность глазурей и эмалей возрастает при постепенно повышающихся количествах окиси бора до достижения определенного максимума, после которого дальнейшие добавки $B_2O_3$ уменьшают прочность. При этом каждая эмаль, содержащая окись бора, обладает своей собственной максимальной устойчивостью.

В дальнейшем своем изложении Mellor коснулся „улетучивания“ надглазурных красок и, в частности, улетучивания черной надглазурной ленты на тарелке, причем было констатировано, что эта лента при хранении на складе исчезает. Автор указал, что хранение такой тарелки на складе являлось неблагоприятным для прочности надглазурной краски, содержащей избыток бора.

Не касаясь других вопросов, относящихся к стойкости надглазурных красок Mellor делает упор, главным образом, на предварительное равномерное смешивание шихты, идущей для производства керамической краски. При этом Mellor предупреждает, что если в флюсах, предназначенных для керамических красок, содержится избыток окиси бора ($B_2O_3$), то с такими красками, занесенными на изделия, ничего нельзя сделать (в особенности в отношении прочности краски готового изделия).

## ОГЛАВЛЕНИЕ

*ЧАСТЬ I*